This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

600032040F

PRESS 8. 18.
SHELF D
No 9

1933 E. 420/2

PRINCIPES

DE CHIMIE

A LA MÊME LIBRAIRIE

COURS DE CHIMIE PRATIQUE, d'après les théories modernes, à l'usage des médecins, pharmaciens, étudiants en médecine et en pharmacie, chimistes, par W. Odling. Traduit de l'anglais sur la 3e édition, par A. Naquet. 1 vol. in-18, avec 71 figures dans le texte. . . . . 4 fr. 50

DES SUCRES, par A. Naquet. Brochure in-8. . . . . 1 fr. 50

NOUVEAU TRAITÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE, à l'usage des ingénieurs, chimistes, industriels, fabricants, contre-maîtres, agriculteurs, écoles d'arts et manufactures, etc., par R. Wagner, professeur de chimie industrielle à l'université de Wurzbourg. Édition française publiée d'après la 8e édition allemande, par le Dr L. Gautier. Paris, 1873. 2 vol. gr. in-8, avec 406 gravures dans le texte. 20 fr.

TRAITÉ COMPLET DE FABRICATION ET RAFFINAGE DU SUCRE DE BETTERAVES, à l'usage des fabricants de sucre, directeurs de sucreries, contremaîtres, mécaniciens, ingénieurs, constructeurs d'appareils pour sucrerie, cultivateurs, chimistes, etc., par L. Walkhoff. 2e édition française, publiée d'après la 4e édition allemande, par Hérisson, directeur de la sucrerie de Bourdon (Puy-de-Dôme), et J. Gay-Lussac, inspecteur des sucreries du vice-roi d'Égypte. Paris, 1874. 2 vol. gr. in-8, avec 200 belles gravures. . . . . 40 fr.

MANUEL PRATIQUE D'ESSAIS ET DE RECHERCHES CHIMIQUES APPLIQUÉS AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE. Guide pour l'essai et la détermination de la valeur des substances naturelles ou artificielles employées dans les arts, l'industrie, etc., par P. Bolley et Kopp, professeurs de chimie industrielle à l'École polytechnique de Zurich. 2e édition française, traduite de l'allemand sur la 4e édition, par le Dr L. Gautier. Paris, 1873. 1 vol. in-8 de 700 pages, avec 100 fig. dans le texte. . . . . 10 fr.

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE, des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, du sol, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale, par Fresenius. 5e édition française, traduite de l'allemand sur la 14e édition, par M. Forthomme, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Nancy. Paris, 1873. 1 vol. in-8, avec figures dans le texte et un tableau d'analyse spectrale chromolithographié. . . . . 7 fr.

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE. Traité du dosage et de la séparation des corps simples et composés les plus usités en pharmacie, dans les arts et en agriculture, analyse par les liqueurs titrées, analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des sols, des engrais, des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres, alcalimétrie, chlorométrie, etc., par Fresenius. 5e édition française, traduite sur la 6e édition allemande, par M. Forthomme, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Nancy. Paris, 1873-75. 1 vol. in-8 de 1,000 pages, avec 250 figures dans le texte. . . . . 15 fr.

GUIDE PRATIQUE POUR LA DÉTERMINATION DES MINÉRAUX, par Fuchs, professeur à l'Université d'Heidelberg. Traduit de l'allemand par A. Guérolt, préparateur du Muséum d'histoire naturelle. 1 volume in-8, avec tableaux. 4 fr.

PARIS — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

PRINCIPES
DE CHIMIE

FONDÉE

SUR LES THÉORIES MODERNES

PAR

A. NAQUET

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

TROISIÈME ÉDITION

REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

TOME SECOND

AVEC GRAVURES

PARIS

LIBRAIRIE F. SAVY

24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

1875

Tous droits réservés

RADCLIFFE LIBRARY
UNIVERSITY
22 NOV 76
MUSEUM
OXFORD

PRINCIPES

DE CHIMIE

FONDÉE SUR LES THÉORIES MODERNES

TROISIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Aux débuts de la chimie, on savait détruire et reconstituer la plupart des composés minéraux jusqu'alors connus ; il n'en était plus de même lorsqu'il s'agissait des principes extraits des corps vivants. Ici, on reconnaissait encore des combinaisons définies (principes immédiats), mais on ne pouvait les produire synthétiquement à l'aide des éléments. On crut que la vie était nécessaire à leur formation, et on les considéra comme absolument distincts des composés minéraux. De là la distinction de la chimie en chimie minérale et chimie organique.

A mesure cependant que la science progressa, on reconnut que la plus parfaite identité régnait entre les réactions de la chimie organique et celles de la chimie minérale. On put, en introduisant des éléments nouveaux dans les composés organiques, en agissant sur ces derniers par oxydation, réduction, substitution, etc., obtenir des corps dont on ne trouvait aucune trace dans les êtres vivants. Plus tard encore on obtint un des principes de l'urine, l'urée, à l'aide des cyanates et des sels ammoniacaux, qui tous deux peuvent être préparés au moyen des éléments. La barrière qui séparait les deux chimies était franchie. On pouvait concevoir l'espérance de préparer un jour synthétiquement tous les produits orga-

niques. Cette espérance a été en grande partie réalisée par les remarquables travaux de MM. Kolbe, Berthelot, Wurtz, Kekulé, Cannizzaro, Perkins, Frankland, Duppa, Maxwell Simpson et de beaucoup d'autres chimistes. Il n'y a donc plus aujourd'hui deux chimies distinctes; il n'y a plus qu'une seule chimie, dans laquelle rentre l'étude des composés dits organiques.

En réalité, la chimie dite organique n'est autre que cette partie de la chimie qui étudie la série des composés du carbone. En bonne règle, nous aurions dû étudier cette série après le carbone, comme nous avons étudié celle des combinaisons fournies par les autres éléments après chacun d'eux.

Toutefois, nous nous sommes écartés ici de la voie logique pour rentrer dans les errements du passé; la raison en est simple :

Le carbone entre dans un nombre de composés tellement grand que leur étude demande au moins autant d'espace que celle des composés formés par tous les autres éléments réunis. De plus, les combinaisons dans lesquelles entre le carbone atteignent souvent à un grand degré de complication. On y rencontre des radicaux qui font les uns fonction de métal, les autres fonction de métalloïde. En un mot, la série des composés carbonés est presque impossible à comprendre, si l'on n'a au préalable étudié tous les autres corps simples et les composés qu'ils forment.

Faire rentrer la chimie organique dans la chimie minérale conviendrait à un livre uniquement destiné à ceux qui savent, mais ne peut convenir dans un ouvrage qui s'adresse à tous.

Nous avons donc conservé la division de la chimie en minérale et organique, en nous bornant à montrer que cette division est tout artificielle et faite seulement pour les besoins de l'étude, mais qu'elle ne répond à rien de réel.

Avant d'entrer en matière, nous devons toutefois établir une distinction très importante. On ne saurait confondre les corps organiques avec les corps organisés. Les corps organiques, quelle que soit leur origine, sont, comme nous venons de le dire, des corps qui jouissent de toutes les propriétés des combinaisons définies. Solides, ils cristallisent; liquides, ils présentent un point d'ébullition constant, ils ne se distinguent en aucune manière des composés minéraux.

Les corps organisés, au contraire, sont toujours constitués par un mélange d'un grand nombre de composés. Ils ne présentent

jamais de structure cristalline, mais bien une structure cellulaire ou fibreuse. Ils ne peuvent point changer d'état sans se détruire. Enfin, tous sont ou ont été doués de vie. Ce sont des organes ou des portions d'organes dont le chimiste ne réalisera jamais la synthèse, quelque parfaits que soient ses moyens d'action.

L'étude des corps organisés n'appartient pas au domaine de la chimie, mais bien à celui de la biologie. Si, en ce point, la biologie se rapproche de la chimie, c'est uniquement pour lui emprunter des lumières, comme la chimie elle-même en emprunte à la physique, et la physique aux mathématiques, sans cesser d'être chacune une science distincte. C'est uniquement parce que cette distinction n'a point encore pénétré partout que l'on trouve dans presque tous les traités de chimie des articles consacrés au sang, aux muscles, etc., articles qui ne devraient figurer que dans les traités de biologie.

ANALYSE ORGANIQUE.

L'analyse organique peut se poser deux problèmes à résoudre. Ou bien, un mélange de divers corps organiques étant donné, elle cherche à les séparer les uns des autres sans les altérer. C'est alors l'analyse immédiate. Ou bien, un composé défini étant obtenu pur, elle a pour but de déterminer la nature et la quantité des éléments qui entrent dans sa composition. C'est alors l'analyse élémentaire.

Analyse immédiate. On peut avoir un mélange de substances solides et fixes, de substances liquides volatiles ou non, de substances solides volatiles et de gaz.

Si les solides et les gaz ne se dissolvent point dans les liquides, on opérera d'abord la séparation mécanique de ces corps pour appliquer ensuite à chaque espèce les méthodes de séparation appropriées.

Si, au contraire, les substances solides et les gaz sont dissous dans les liquides, on devra d'abord soumettre la masse à la distillation. Sous l'influence de la chaleur, on éliminera d'abord les gaz, que l'on recueillera sur le mercure; puis le liquide passera à la distillation, et, enfin, la matière fixe restera dans le vase distillatoire.

Si le mélange renferme un corps solide volatil, celui-ci passera à la distillation en même temps que les liquides, et devra être ensuite

séparé de ces derniers par les procédés qui permettent d'extraire d'un liquide donné les divers principes définis qu'il renferme.

Enfin, si l'on avait un mélange de substances solides et liquides qui ne fussent volatiles ni les unes ni les autres, on devrait leur appliquer une méthode d'analyse commune. Il ne faut pas se dissimuler d'ailleurs que, dans ce dernier cas, la séparation des divers composés définis que contient le mélange est chose toujours fort difficile et quelquefois impossible.

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps solides. — On fait d'abord agir successivement sur la matière les différents dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit-de-bois, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme. Ces liquides dissolvent chacun certaines substances et en laissent d'autres comme résidu; ils ont, de plus, l'avantage de n'en altérer généralement aucune.

Lorsqu'on a ainsi divisé la matière en un certain nombre de parties distinctes, on soumet de nouveau chacune de ces parties à l'action des différents dissolvants neutres. Ainsi le résidu de la dissolution aqueuse sera soumis à l'action de l'alcool, de l'éther, etc. On ne s'arrête dans ces diverses opérations que lorsqu'on reconnaît que les divers produits obtenus ont tous une composition définie. (Nous verrons plus loin à quels caractères la pureté d'un composé peut être reconnue.)

Souvent, bien que solubles à différents degrés, dans les divers liquides neutres, les substances qui constituent un mélange sont toutes solubles ou toutes insolubles dans chacun d'eux pris isolément. On a alors recours à la dissolution fractionnée ou à la cristallisation fractionnée.

La dissolution fractionnée consiste dans l'action successive de quantités d'un même liquide dont chacune soit insuffisante pour dissoudre en totalité la masse soumise à son action. Il arrive alors que les substances les plus solubles s'accumulent dans les premières solutions et les parties les moins solubles dans les dernières. En évaporant les solutions et soumettant de nouveau les résidus à des traitements semblables, on finit par séparer les divers principes que le mélange renfermait. Pour fixer les idées, supposons un mélange de deux corps A et B. Supposons de plus que 100 gr. d'eau puissent dissoudre 50 gr. de A et 25 gr. de B. Enfin, admettons que A et B se trouvent mélangés par parties égales. Voyons main-

tenant ce qui arriverait si l'on faisait agir sur 200 gr. de matière des poids successifs d'eau égaux à 50 gr.

Chaque 50 gr. d'eau dissoudraient 25 gr. de A et 12gr,50 de B. Si bien qu'après avoir renouvelé 4 fois le liquide on aurait éliminé la totalité du corps A, tandis qu'il resterait 50 gr. de B à l'état de pureté.

On peut aussi évaporer la solution d'un mélange de corps solides et séparer les cristaux au fur et à mesure qu'ils se produisent. Les matières les moins solubles cristallisent au début et les plus solubles à la fin. En réitérant un grand nombre de fois ces cristallisations, on arrive à effectuer la séparation désirée; il est très-utile dans ce cas d'examiner avec soin les divers dépôts cristallins. Lorsque les cristaux obtenus paraissent homogènes, on a lieu de supposer la substance pure.

Lorsque tous les dissolvants neutres laissent un résidu insoluble, on fait agir sur celui-ci : 1° les acides minéraux dilués; 2° les bases. On transforme ainsi les bases et les acides organiques en sels solubles dans l'eau; en appliquant ensuite à ces sels les méthodes des dissolutions ou des cristallisations fractionnées, et en en séparant les bases ou les acides, on obtient ces derniers corps à l'état de pureté.

Lorsque les acides ou les bases dont les éléments se trouvent en dissolution, peuvent être précipités par des réactifs appropriés, on réussit à en faire l'analyse immédiate en opérant la précipitation par des quantités de réactifs successives et insuffisantes chacune pour tout précipiter; les sels les moins solubles sont précipités les premiers, ceux qui sont plus solubles le sont ensuite. En appliquant cette méthode aux sels de l'acide margarique et répétant une quarantaine de fois ces précipitations fractionnées, M. Heintz est parvenu à montrer que ce corps n'est point un principe défini, mais bien un mélange de deux autres acides.

Séparation des composés définis contenus dans un mélange de corps liquides. — Comme les liquides ne se mêlent pas toujours entre eux en toutes proportions, on pourrait souvent leur appliquer la méthode des dissolutions fractionnées, c'est même la seule à laquelle on puisse avoir recours si le liquide n'est pas volatil. Toutefois, comme ici on ne peut s'aider de la forme cristalline pour juger de la pureté des substances, ce procédé présente de grandes difficultés.

Lorsque les liquides distillent sans décomposition, on a recours à la méthode des distillations fractionnées. Cette méthode repose sur ce fait que tous les liquides purs ont un point d'ébullition constant, tandis que les mélanges de divers liquides commencent à bouillir à une température qui s'élève ensuite à mesure que la distillation s'opère. En recueillant à part les produits qui ont distillé entre des limites de température rapprochées et soumettant ces derniers de nouveau à la distillation fractionnée, on parvient souvent à séparer les uns des autres des liquides dont les points d'ébullition sont différents. Cette méthode, pour être employée avec succès, exige que les liquides mélangés aient des points d'ébullition distants d'une trentaine de degrés au moins et que le chimiste puisse disposer d'une assez grande quantité de mélange.

Il arrive parfois que deux liquides mélangés, bien que ne réagissant pas chimiquement, exercent cependant l'un sur l'autre une action physique qui s'oppose à leur séparation par distillation fractionnée. Le mélange présente alors un point d'ébullition constant.

Les composés organiques commençant ordinairement à se décomposer vers 400°, on ne peut guère espérer appliquer la distillation fractionnée à des liquides qui bouillent au-dessus de cette

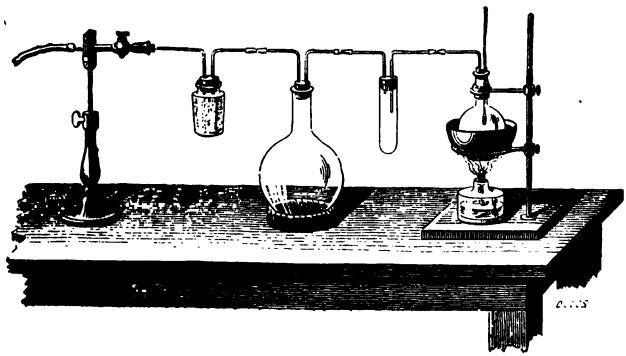


Fig. 39.

température. On peut toutefois étendre le champ de cette opération en distillant sous une basse pression, parce qu'on abaisse ainsi notablement le point d'ébullition des liquides.

La distillation fractionnée dans le vide s'opère dans l'appareil représenté figure 39.

Le liquide à distiller est placé dans un ballon à parois résistantes dont le goulot est hermétiquement fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. L'un de ces trous porte un thermomètre, dans l'autre s'engage un tube abducteur. Ce tube est uni, à l'aide d'un caoutchouc très-serré, à un tube semblable qui conduit les vapeurs dans un tube de verre épais servant de récipient. Ce récipient est également fermé par un bouchon de caoutchouc à deux ouvertures. Un tube de dégagement engagé dans une de ces ouvertures est mis en communication au moyen d'un caoutchouc et d'un autre tube de verre avec un grand ballon. Après ce ballon on place un flacon rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de potasse caustique. Le tube qui amène les gaz plonge jusqu'au fond de ce flacon, afin que les vapeurs acides ou les produits chlorés qui se dégagent quelquefois pendant la distillation soient absorbés et n'altèrent pas la machine pneumatique.

Le tube abducteur qui donne issue au gaz de ce dernier flacon est uni à l'aide d'un bon bouchon à une tubulure en laiton portant un robinet, à laquelle est fixé un long tube de caoutchouc. Ce tube renferme dans son intérieur un fil de cuivre roulé en spirale, afin que ses parois ne s'affaissent pas sous l'influence de la pression atmosphérique pendant qu'on fait le vide. Enfin le tube de caoutchouc se termine par un tube en laiton auquel il est mastiqué et qui se visse sur la machine pneumatique.

Le ballon qui renferme la substance est généralement chauffé au bain d'huile à l'aide d'une lampe à alcool. Quant au second ballon, il n'est pas rigoureusement nécessaire, mais il est utile. En augmentant la capacité dans laquelle on fait le vide, il sert à rendre moins sensibles les différences de pression résultant de la rentrée de l'air, à laquelle on ne saurait jamais s'opposer d'une manière absolue. On doit, du reste, pomper de temps à autre pendant toute la durée de l'opération, afin de maintenir la pression constante.

A la méthode des distillation fractionnées on doit ajouter celle des saturation fractionnées, qui peut rendre de vrais services lorsque le liquide est acide ou basique.

Si à un mélange de deux acides volatils on ajoute une quantité de base insuffisante pour tout saturer, l'acide le plus énergique se sature le premier. Si l'on emploie plus de base qu'il n'en faut pour le saturer complétement, une portion du deuxième acide se sature

ainsi, et quand on soumet le mélange à la distillation, la partie non saturée du deuxième acide distille seule et se trouve ainsi isolée à l'état de pureté.

Si, au contraire, on emploie moins de base qu'il n'en faut pour saturer l'acide le plus énergique, une partie seulement de ce dernier se sature, mais il n'entre pas en combinaison la plus petite quantité de l'autre. En distillant, on recueille un mélange des deux acides, et il reste dans le vase distillatoire un sel parfaitement pur de l'acide le plus énergique.

On voit qu'une seule opération donne l'un des produits à l'état de pureté, et qu'avec deux opérations successives on peut les isoler l'un et l'autre. Il suffit, en effet, pour cela d'isoler l'acide du mélange qui reste après la première saturation fractionnée et de le soumettre à une saturation fractionnée nouvelle.

Ce procédé d'analyse immédiate peut encore être appliqué aux alcaloïdes volatils : il faut alors opérer avec un acide au lieu d'opérer avec une base.

Séparation des gaz. — Nous ne pouvons entrer dans le détail des procédés qui servent à faire l'analyse immédiate des gaz, nous dirons cependant qu'on ne peut plus guère ici faire usage de moyens physiques, et que c'est surtout en absorbant les divers gaz par des réactifs appropriés qu'on parvient à les séparer.

L'alcool, le protochlorure de cuivre en solution chlorhydrique et en solution ammoniacale, l'acide sulfurique de Saxe, la potasse, le brome, le sulfate de fer au minimum, le permanganate de potassium, le phosphore, sont les réactifs les plus usités.

L'alcool absorbe en général les carbures d'hydrogène et les laisse dégager de nouveau lorsqu'on l'étend d'eau, ou qu'on le soumet à l'ébullition.

Le protochlorure de cuivre en solution chlorhydrique absorbe l'oxyde de carbone, qu'il abandonne de nouveau par l'ébullition ; le chlorure cuivreux ammoniacal absorbe l'oxygène, qu'il ne perd plus par l'ébullition, et certains carbures d'hydrogène comme l'acétylène ou l'allylène. Il forme avec ces derniers des composés solides insolubles, qu'on peut séparer par le filtre, et d'où le gaz primitif se dégage ensuite à l'état de liberté sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique de Saxe et le brome absorbent certains hydrogènes carbonés. Avec le brome, ceux-ci forment des produits li-

quides que l'on peut séparer par la méthode de distillations fractionnées.

La potasse absorbe l'anhydride carbonique; le sulfate de fer et le permanganate de potassium absorbent l'oxyde azotique, et le phosphore absorbe l'oxygène.

CARACTÈRES QUI SERVENT A DÉTERMINER SI UNE MATIÈRE ORGANIQUE PEUT ÊTRE ENVISAGÉE COMME UNE ESPÈCE. — Quand la substance est solide, on reconnaît sa pureté aux caractères suivants :

1° Si elle est susceptible de fondre, la température reste constante pendant tout le temps que dure la fusion ;

2° Si elle cristallise, ses cristaux sont tous parfaitement homogènes ;

3° Lorsqu'on la soumet à l'action de divers dissolvants, ou elle refuse de se dissoudre, ou elle se dissout en totalité, pourvu que l'on emploie une quantité suffisante de liquide ;

4° Lorsqu'on la divise en plusieurs parties à l'aide des dissolutions fractionnées, les poids des divers résidus provenant de l'évaporation de quantités égales du dissolvant sont égaux ; de plus, ces divers résidus présentent les mêmes caractères physiques, et l'analyse élémentaire leur assigne la même composition.

Quand la substance est liquide, elle présente un point d'ébullition constant ; toutefois, comme nous l'avons dit plus haut, la constance du point d'ébullition ne suffit pas pour que l'on puisse affirmer qu'une substance constitue une espèce définie, puisque certains mélanges jouissent de cette propriété ; il faut que cette constance existe sous toutes les pressions. En effet, on observe que le rapport entre les tensions des vapeurs de deux liquides change avec la température. Comme en abaissant la pression on abaisse par cela même la température d'ébullition, le rapport entre les forces élastiques des vapeurs des liquides mélangées change et avec lui les quantités de chacun d'eux qui distillent. Il en résulte qu'on peut séparer par la distillation dans le vide des liquides qui, à la pression normale, forment un mélange dont le point d'ébullition est constant.

Analyse élémentaire. — L'analyse élémentaire a pour obje de déterminer les proportions des divers éléments simples qui entrent dans la composition d'un corps organique. Tous les composés organiques contenant du carbone et presque tous de l'hydrogène, le dosage de ces deux corps ou tout au moins de l'un d'eux est

toujours nécessaire. En outre, on a souvent à doser le chlore, le brome, l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, le soufre et les métaux ; nous passerons successivement en revue ces divers dosages.

1° Dosage du carbone et de l'hydrogène. Ce dosage est fondé sur la propriété que possèdent soit l'oxyde de cuivre, soit le chromate de plomb, de brûler les substances organiques en se désoxydant eux-mêmes. Dans cette combustion, l'hydrogène de la substance organique passe à l'état d'eau et le carbone à l'état d'anhydride carbonique. On recueille ces corps dans des appareils préalablement tarés et l'on en détermine le poids, duquel on déduit celui du carbone et de l'hydrogène.

Cette analyse exige des précautions assez minutieuses. On doit commencer par chauffer l'oxyde de cuivre au rouge, afin de détruire les poussières organiques qui pourraient s'y être déposées, et d'en éliminer l'eau hygrométrique, puis, pendant qu'il est encore chaud, on l'enferme dans un vase bien propre et bien sec que l'on bouche hermétiquement et dans lequel il peut se refroidir sans absorber l'humidité. Généralement, on agite d'abord deux ou trois fois ce vase avec de l'oxyde de cuivre chaud que l'on rejette ensuite, et ce n'est qu'après ces opérations préliminaires qu'on le remplit. Ce lavage à l'oxyde de cuivre a pour but de dessécher complétement le vase et d'en chasser toutes les poussières.

D'autre part, on prend un tube de verre peu fusible, de $0^m,65$ à $0^m,70$ de longueur, et de 12 à 15 millimètres de diamètre. On donne à ce tube la forme représentée dans la figure 40, en l'étirant à l'une de ses extrémités. Ce tube doit être essuyé intérieurement avec du papier Joseph, puis lavé avec de l'oxyde de cuivre chaud, puis enfin bouché avec soin jusqu'au moment de l'analyse.

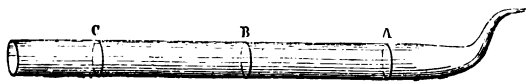


Fig. 40.

D'un autre côté, on prépare la substance à analyser. Si celle-ci est solide, on la pulvérise et on la dessèche dans une petite étuve chauffée à 100°, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de perte de poids dans deux pesées successives. On en remplit alors un petit tube de verre bien sec que l'on bouche et que l'on pèse exactement.

Cela fait, on verse dans le grand tube à analyse une certaine quantité d'oxyde de cuivre, jusqu'en A par exemple, puis, débouchant le petit tube qui renferme la substance, on fait tomber cette dernière dans le grand tube. On ajoute de nouveau de l'oxyde de cuivre et, à l'aide d'une longue tringle de cuivre, dont la partie inférieure est contournée en spirale, on mêle la substance avec cet oxyde, de façon que le mélange occupe à peu près l'espace compris sur le dessin entre A et B; enfin, depuis B jusqu'en C, on remplit le tube d'oxyde de cuivre pur, après quoi on le bouche hermétiquement.

On pèse ensuite le petit tube qui contenait d'abord la substance. En défalquant son poids de celui qu'il avait lorsqu'il était plein, on trouve le poids de la matière à analyser.

Puis on entoure le tube à analyse d'une feuille de clinquant, afin que la chaleur ne le déforme pas trop, et, à sa partie antérieure, on le ferme par un bon bouchon (les bouchons en caoutchouc sont très-appropriés à cet usage), à l'aide duquel on le met en communication avec les appareils condensateurs destinés à absorber l'eau et l'anhydride carbonique.

L'appareil destiné à absorber l'eau se compose d'un tube en U plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, ou de chlorure de calcium desséché, ou de l'une de ces substances dans une branche, et de l'autre dans l'autre branche. Pour que ce tube serve plusieurs fois, au lieu de placer en haut de chaque branche un simple tube recourbé destiné à amener et à emmener les gaz, on y adapte d'un côté un tube dans lequel est soufflée une petite boule. La plus grande partie de l'eau se condense alors dans la boule, dont on peut l'expulser à la fin de l'analyse, et les corps desséchants conservent leur puissance. L'appareil prend ainsi la forme indiquée dans la figure 41. L'extrémité qui porte la boule est mise en communication avec le tube à analyser par l'intermédiaire d'un bouchon.

L'appareil qui est destiné à absorber l'anhydride carbonique se compose de deux tubes.

Le premier, nommé tube de Liebig, a la forme représentée dans la figure 42 ; il renferme une solution concentrée de potasse caustique. Le second est un simple tube en U, dont l'une des branches est pleine de pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse caustique, tandis que la seconde branche renferme de la potasse

caustique en morceaux. Ce tube doit toujours être placé de telle manière que le gaz traverse la pierre ponce avant de passer sur la potasse en morceaux ; il a pour effet d'arrêter la faible quan-

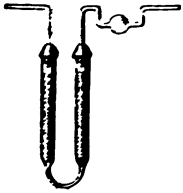


Fig. 41.

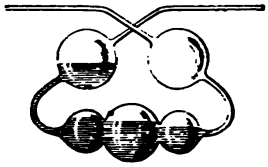


Fig. 42.

tité d'anhydride carbonique qui aurait échappé au tube de Liebig, et la vapeur d'eau que le courant gazeux pourrait avoir enlevée à la solution de potasse et qui tendrait à diminuer le poids de l'appareil.

Le tube de Liebig est uni à l'appareil à eau et au tube à potasse à l'aide de caoutchoucs.

L'appareil complet prend alors la forme représentée dans notre dessin (*fig.* 43).

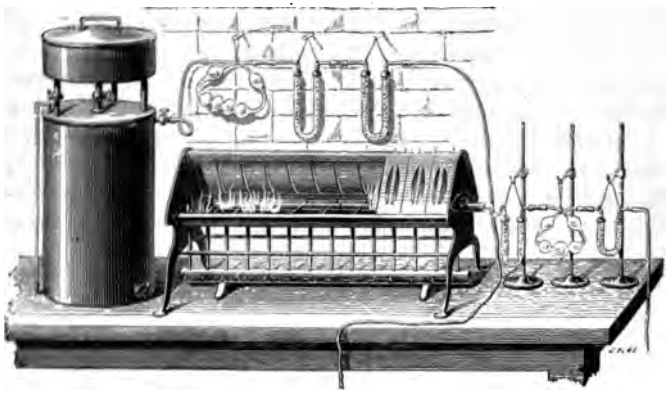


Fig. 43.

Avant de commencer l'analyse, on chauffe légèrement celle des boules du tube de Liebig qui communique librement avec l'intérieur de l'appareil, de manière à en expulser une certaine quantité

d'air, puis on la laisse refroidir. Le vide se fait dans cette boule et il s'y élève une colonne liquide. Le niveau du liquide dans les deux boules se trouvant dès lors différent, on attend quelques minutes. Si l'appareil perd par quelques points, l'air extérieur y pénètre, la pression interne redevient égale à la pression atmosphérique, et le liquide reprend dans les deux boules son niveau primitif. Si, au contraire, l'appareil est hermétiquement bouché, la différence de niveau persiste.

Lorsqu'on s'est assuré que l'appareil ne perd point, on chauffe fortement, soit avec la flamme du gaz, soit avec du charbon, toute la portion du tube qui renferme l'oxyde de cuivre pur. Quand cette première portion est rouge, on chauffe l'extrémité postérieure, et petit à petit on approche le feu jusqu'à ce que l'on arrive au mélange de l'oxyde de cuivre avec la substance. La combustion commence alors, et l'on voit se dégager des bulles de gaz dans le tube de Liebig. Lorsque les bulles deviennent trop rares, on avance de nouveau le feu et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le tube soit chauffé dans toute sa longueur. Quand la combustion est terminée, l'anhydride carbonique cesse de se dégager et celui qui remplit le tube est absorbé en partie par la solution de potasse, la pression intérieure diminue, le liquide s'élève dans une des boules latérales du tube de Liebig, et l'air extérieur pénètre dans l'appareil. On rompt alors la pointe du tube à combustion, on met cette pointe ainsi ouverte en communication à l'aide d'un long tube de caoutchouc avec un gazomètre plein d'oxygène, et l'on fait passer dans le tube à combustion un courant de ce gaz. L'oxygène doit traverser d'abord des appareils pleins de potasse caustique et de chlorure de calcium, afin de se débarrasser de l'anhydride carbonique dont il pourrait être souillé et des vapeurs d'eau qu'il renferme.

L'oxygène chasse l'anhydride carbonique qui remplit le tube et achève la combustion dans le cas où celle-ci a été incomplète ; de plus, il ramène le cuivre à l'état de protoxyde et le rend ainsi propre à une nouvelle opération. On est averti que l'anhydride carbonique a été totalement expulsé du tube à analyse, lorsque le gaz qui se dégage à l'extrémité de l'appareil rallume une allumette qui présente encore quelques points en ignition.

On arrête alors le courant gazeux, on démonte l'appareil et l'on fait passer dans les divers tubes condensateurs un courant d'air,

en aspirant avec la bouche à l'aide d'un tube de caoutchouc. Cette opération a pour objet d'éliminer l'oxygène qui, à cause de sa densité supérieure à celle de l'air, donnerait un excès de poids dans les pesées.

Enfin, on pèse le tube en U plein de chlorure de calcium seul et les deux autres tubes ensemble : l'excès de ces poids sur ceux des mêmes appareils avant l'expérience donne le poids de l'eau et de l'anhydride carbonique qui se sont formés : soit P et P′ ces poids ; sachant que 9 parties d'eau contiennent 1 d'hydrogène et que 11 parties d'anhydride carbonique renferment 3 parties de carbone, et on pose les proportions :

$$9 : 1 :: P : x, \quad \text{d'où } x = \frac{P}{9}$$

$$11 : 3 :: P' : x', \quad \text{d'où } x' = \frac{3P'}{11}.$$

Enfin, par deux autres proportions, on rapporte à 100 parties de matière la composition trouvée.

Lorsque, au lieu de faire usage de l'oxyde de cuivre, on se sert de chromate de plomb, celui-ci doit être préalablement fondu et pulvérisé. Du reste, l'analyse s'exécute de la même manière.

Si la substance à analyser est liquide, on la renferme dans une petite ampoule de verre (*fig.* 44). A cet effet, on chauffe légèrement l'ampoule dans la partie la plus large et l'on renverse dans le liquide le tube effilé qui la termine; le liquide monte par aspiration. Lorsqu'on juge qu'il en est entré une quantité suffisante, on renverse de nouveau l'ampoule et l'on en ferme à la lampe la partie effilée. Si l'on a eu soin de peser l'ampoule vide, il suffit de la peser pleine pour connaître par différence le poids du liquide qu'elle contient.

Fig. 44.

On remplit le tube à analyse comme s'il s'agissait d'une substance solide ; seulement, au lieu de verser la substance solide comme il a été dit, on y jette l'ampoule après en avoir cassé la pointe, et l'on achève de le remplir avec de l'oxyde de cuivre pur.

Si le liquide est peu volatil, on peut craindre qu'il ne se décompose en partie et qu'une petite quantité de charbon non brûlé ne reste dans l'ampoule. Pour obvier à cet inconvénient, on met dans

le tube un morceau de verre et l'on jette l'ampoule avec assez de force pour qu'elle se brise en tombant; le liquide se mêle alors intimement à l'oxyde de cuivre et toute perte de carbone est par cela même impossible.

Si la substance était chlorée, bromée, iodée ou sulfurée, et qu'on l'analysât au moyen de l'oxyde de cuivre, il faudrait placer en avant de cet oxyde une petite colonne de chromate de plomb, sinon il se produirait, soit des chlorures, bromures et iodures de cuivre volatils qui s'ajouteraient à l'eau dans la pesée, soit de l'anhydride sulfureux qui s'ajouterait à l'anhydride carbonique. Le chromate de plomb transformant ces divers corps en chlorure, bromure, iodure ou sulfate de plomb, et ces derniers sels n'étant pas volatils, on n'a plus à craindre cet accident. Dans le cas d'une substance chlorée ou bromée, on peut aussi placer en avant de l'oxyde de cuivre une colonne de cuivre métallique, qu'on ne chauffe que modérément, assez pour que la vapeur d'eau ne se condense pas; le chlore et le brome sont alors retenus complétement par ce cuivre.

Lorsque la substance est azotée, il se forme, pendant la combustion, du bioxyde d'azote. Ce gaz, au contact de l'oxygène, se transforme en hypoazotide, et ce dernier corps se dépose, soit dans le tube destiné à recueillir l'eau, à l'état d'acide azotique, soit dans le tube de Liebig, à l'état d'azotate et d'azotite alcalins; l'analyse se trouve ainsi faussée. On remédie à cette cause d'erreur en plaçant en avant de l'oxyde de cuivre une colonne de cuivre métallique que l'on chauffe au rouge. Ce métal absorbe l'oxygène du bioxyde d'azote. Le gaz se trouve ainsi ramené à l'état d'azote, qui ne peut nuire en aucune façon.

M. Piria a introduit une modification dans l'appareil que nous venons de décrire. Le tube à analyse dont il se sert est ouvert à ses deux extrémités et divisé en deux parties par un tampon d'amiante. La partie antérieure, pleine d'oxyde de cuivre, est maintenue au rouge. Dans la partie postérieure, on place une petite nacelle qui renferme la substance à analyser. On chauffe la partie du tube où est placée la nacelle, après y avoir établi un courant d'oxygène. A la fin de l'opération le tube doit, comme à l'ordinaire, être chauffé dans toute son étendue. La substance brûle à la fois sous l'influence du courant d'oxygène et de l'oxyde de cuivre.

M. Piria conseille en outre de terminer l'appareil par un flacon

aspirateur qui rende la pression intérieure plus faible que la pression atmosphérique. On n'a pas à craindre alors que l'anhydride carbonique ne s'infiltre entre les pores du bouchon. C'est, au contraire, l'air atmosphérique qui tend à produire cet effet.

Afin de montrer l'utilité de cette précaution, M. Piria a fait voir que dans les analyses ordinaires une petite portion de l'anhydride carbonique est absorbée par le bouchon. De fait, si l'on place le bouchon dans un vase qui contienne de l'eau de chaux et qu'on mette le tout sous le récipient de la machine pneumatique, on voit se dégager de petites bulles de gaz qui blanchissent l'eau de chaux. Ce petit inconvénient disparaît lorsqu'on se sert de bouchons en caoutchouc.

2° Dosage de l'azote. — On dose l'azote, tantôt en volume, tantôt à l'état d'ammoniaque. Le premier de ces procédés est général; le second ne peut pas être appliqué aux composés qui renferment le groupe nitryle (AzO^2).

Dosage de l'azote en volume (*méthode de Dumas*). Pour doser l'azote en volume, on fait usage d'un tube de 90 centimètres de long; dans le fond de ce tube, on place d'abord une certaine quantité de bicarbonate de sodium, puis on y verse un peu d'oxyde de cuivre pur, ensuite on y introduit, soit la substance solide que l'on mêle avec une nouvelle quantité d'oxyde de cuivre, soit la substance liquide placée dans une ampoule. Cela fait, on ajoute une colonne d'oxyde de cuivre pur, comme s'il s'agissait d'une analyse ordinaire, seulement on fait suivre cette colonne d'une autre colonne de cuivre en tournure.

Quand le tube est plein, on en effile la partie qui se trouve au delà du cuivre, et à l'aide d'un caoutchouc on la met en communication avec un des robinets d'une petite pompe pneumatique : l'autre robinet de la pompe est uni à l'aide d'un second caoutchouc avec un tube recourbé dont la portion verticale a au moins 80 centimètres de long et qui, par sa partie inférieure, amène le gaz dans une cuve à mercure.

La figure 45 représente l'appareil.

Lorsque tout est disposé comme il vient d'être dit, il faut d'abord s'assurer que les caoutchoucs et les robinets ne perdent pas. A cet effet, on fait fonctionner la petite pompe. Il s'élève dans le tube abducteur une colonne de mercure qui ne doit pas redescendre après qu'on a cessé de faire le vide.

Une fois assuré que l'appareil ne perd par aucun point, on doit chasser l'air qu'il renferme ; pour y arriver on fait le vide, puis on chauffe légèrement la partie du tube où se trouve le bicarbonate de sodium. Il se dégage de l'anhydride carbonique qui rétablit la

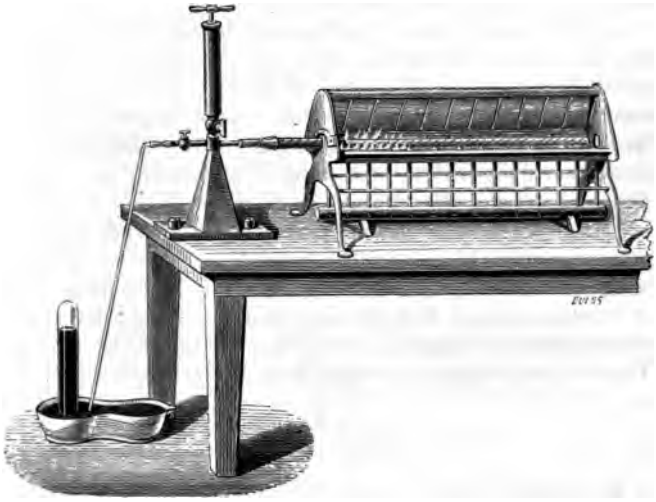


Fig. 45.

pression. On refait le vide et l'on continue ainsi l'opération jusqu'à ce que le gaz qui se dégage du tube pendant qu'on chauffe le bicarbonate soit entièrement absorbable par une solution de potasse.

Lorsque l'air est entièrement éliminé, on place au-dessus du tube abducteur une cloche remplie de mercure et dans la partie supérieure de laquelle on a introduit une dissolution de potasse caustique, puis on chauffe la portion du tube qui renferme la tournure de cuivre et celle qui renferme l'oxyde de cuivre pur.

Quand cette partie est rouge, on chauffe l'oxyde de cuivre qui est au voisinage du carbonate de sodium, et de proche en proche on arrive au mélange d'oxyde de cuivre et de substance, en continuant ainsi jusqu'à ce que le tube soit chauffé dans toute son étendue.

La substance est brûlée comme dans l'analyse ordinaire. Il se

produit de l'oxyde azotique, et ce gaz au contact du cuivre passe à l'état d'azote qui se rend dans la cloche graduée.

Dès que le dégagement gazeux s'arrête, on chauffe le bicarbonate de sodium, afin de produire un dégagement d'anhydride carbonique qui balaye l'azote contenu dans le tube.

Cette opération terminée, on mesure le gaz contenu dans la cloche : ce gaz consiste en azote pur, l'anhydride carbonique ayant été absorbé par la solution alcaline ; pour déterminer son volume, on le transvase dans un tube gradué de petit diamètre, que l'on place sur la cuve à eau. Le gaz se sature ainsi de vapeurs d'eau dont il est facile de tenir compte, connaissant la température, et l'on évite d'être obligé de le dessécher.

Lorsqu'on connaît le volume gazeux, il faut ramener ce volume à la température et à la pression normales. On y arrive en faisant usage de la formule suivante, où v représente le volume observé, v' le volume corrigé, H la pression atmosphérique au moment de l'expérience, t la température de l'eau sur laquelle on a mesuré l'azote et f la tension de la vapeur d'eau à cette température :

$$v' = \frac{v(\mathrm{H} - f)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)}.$$

Multipliant le volume corrigé par 0,0012562 qui est le poids en grammes d'un centimètre cube d'azote, on trouve le poids d'azote recueilli dans l'expérience, poids que l'on rapporte à 100 parties de matière par une simple proportion. Nous donnons ci-après une table des valeurs de f en millimètres d'après M. Regnault, ainsi que les valeurs du dénominateur $760\ (1 + 0{,}00367t) = d$ pour les températures comprises entre 0 et 30°.

t.	*d.*	*f.*	*t.*	*d.*	*f.*	*t.*	*d.*	*f.*
0°	760,0	4,6	11°	790,7	9,8	22°	821,4	19,7
1°	762,8	4,9	12°	793,5	10,5	23°	824,1	20,9
2°	765,6	5,3	13°	796,3	11,2	24°	826,9	22,2
3°	768,4	5,7	14°	799,1	11,9	25°	829,7	23,6
4°	771,2	6,1	15°	801,8	12,7	26°	832,5	25,0
5°	773,9	6,5	16°	804,6	13,5	27°	835,3	26,5
6°	776,7	7,0	17°	807,4	14,4	28°	838,1	28,1
7°	779,5	7,5	18°	810,2	15,3	29°	840,9	29,8
8°	782,3	8,0	19°	813,0	16,3	30°	843,7	31,5
9°	785,1	8,6	20°	815,8	17,4			
10°	787,9	9,2	21°	818,6	18,5			

Le procédé d'analyse que nous venons de décrire comporte une

cause d'erreur qu'il est nécessaire d'éliminer. Il arrive quelquefois qu'une faible portion de l'oxyde azotique échappe à l'action réductrice du cuivre. Comme ce gaz ne renferme que la moitié de son volume d'azote, on doit toujours s'assurer s'il y en a dans l'éprouvette et, dans ce cas, en déterminer la proportion.

Après avoir mesuré le gaz, comme il a été dit, on transporte l'éprouvette dans un vase qui renferme, soit une dissolution de sulfate ferreux, soit une dissolution de permangate de potassium. L'oxyde azotique est alors absorbé. On mesure l'azote pur qui reste, et la différence entre le nouveau volume et le volume primitif indique la quantité d'oxyde azotique disparu. On ajoute alors au volume d'azote pur un volume égal à la moitié de celui de l'oxyde azotique, et l'on achève le calcul comme il a été dit.

Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque. — MM. Will et Varrentrapp, auxquels est due cette méthode, conseillent d'opérer de la manière suivante :

Dans un tube, en tout semblable à ceux dont on fait usage pour déterminer le carbone et l'hydrogène, on introduit un mélange de chaux sodée et de 3 décigrammes environ de substance. On remplit ensuite le tube de chaux sodée, on y ajoute un tampon d'amiante pour éviter les projections et on le met en communication, à l'aide d'un bon bouchon, avec un appareil à boules représenté dans la figure 46, et dans lequel on a placé de l'acide chlorhydrique concentré.

La combustion doit être conduite comme dans l'analyse ordinaire. Sous l'influence de la chaux sodée, l'azote de la substance organique passe à l'état d'ammoniaque qui s'arrête dans l'acide

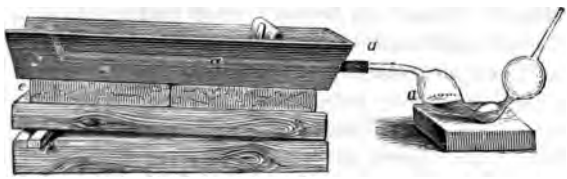


Fig. 46.

chlorhydrique. Dès que le dégagement gazeux cesse, on ouvre la pointe effilée du tube à combustion et l'on aspire à l'aide d'un tube de caoutchouc par l'extrémité ouverte du tube à boules. Le

courant d'air entraîne ainsi toutes les vapeurs ammoniacales qui se trouvent dans l'appareil.

Cela fait, on verse dans une capsule de porcelaine l'acide chlorhydrique qui est dans le tube à boules et on lave bien celui-ci avec de l'eau distillée que l'on ajoute à l'acide chlorhydrique. On additionne ensuite la liqueur d'un excès de tétrachlorure de platine et on l'évapore à siccité au bain-marie ; le résidu est lavé avec un mélange d'alcool et d'éther, puis recueilli sur un filtre et desséché. On le calcine en dernier lieu avec précaution et l'on pèse le platine qui reste comme résidu. Du poids de ce métal on déduit celui de l'azote : chaque atome de platine correspond à une molécule ou à deux atômes d'azote.

La chaux sodée dont on fait usage s'obtient en éteignant de la chaux ordinaire avec une dissolution de soude et calcinant la matière dans un creuset.

On peut aussi recueillir l'ammoniaque dans une solution titrée d'acide sulfurique et déterminer ensuite la quantité de cette base par un essai volumétrique.

Le procédé de Will et Varrentrapp donne presque toujours des résultats trop faibles, car une petite quantité de l'azote de la substance peut s'échapper à l'état libre; dans beaucoup de cas on peut diminuer cette perte en mélangeant la substance à analyser avec 10 à 12 fois son poids d'une matière riche en hydrogène et exempte d'azote, avec du sucre pur par exemple. Dans tous les cas, la méthode par volume est préférable.

3° Dosage du chlore, du brome et de l'iode. — Pour déterminer la proportion de ces divers éléments que les substances organiques contiennent, on décompose ces dernières par de la chaux pure. Il se forme du chlorure, du bromure, ou de l'iodure de calcium. Ces sels restent mêlés avec du charbon provenant de la matière organique et avec un grand excès de chaux. Après avoir laissé refroidir la masse, on la traite par l'eau et par l'acide azotique pur. La chaux se dissout entièrement ainsi que le chlorure de calcium. On filtre pour séparer le charbon, et après avoir bien lavé le filtre et avoir réuni les eaux de lavage à la liqueur, on précipite celle-ci à l'aide du nitrate d'argent ; on fait bouillir pour que le précipité se rassemble mieux et l'on filtre sur du papier Berzelius.

Une fois que tout le précipité se trouve réuni sur le filtre, on dessèche celui-ci dans une étuve, puis on en détache avec soin le

chlorure d'argent, que l'on fait tomber dans une petite capsule de porcelaine et que l'on fond à l'aide de la flamme d'une lampe à alcool.

D'un autre côté, on plie le filtre, on l'entoure d'un fil de platine et on le brûle complétement : le peu de chlorure d'argent qui y restait adhérent est réduit à l'état d'argent métallique par les gaz hydrogénés qui se forment pendant la combustion.

Si l'on a pesé la capsule de porcelaine avant et après y avoir introduit le chlorure d'argent, on connaît le poids de ce dernier.

De même, si l'on a pesé le fil de platine seul et qu'on le pèse de nouveau avec la cendre du filtre, la différence est égale aux poids réunis de l'argent et de la cendre du filtre ; en en défalquant le poids de la cendre déterminé dans une opération antérieure, on a le poids de l'argent.

Par le calcul, on cherche quel est le poids de chlorure d'argent qui a donné naissance à cet argent métallique et on l'ajoute à celui du chlorure d'argent que la capsule renferme ; enfin, on calcule quelle est la quantité de chlore qui correspond au poids du chlorure d'argent que l'on a.

Avec le brome et l'iode, les opérations sont identiques.

Pour opérer la décomposition de la substance par la chaux, on prend un tube de 50 centimètres de long et de 1 centimètre de diamètre, on le ferme à l'une de ses extrémités et on le remplit exactement comme s'il s'agissait d'une analyse ordinaire, avec cette seule différence qu'au lieu d'oxyde de cuivre on se sert de chaux.

On chauffe d'abord la partie du tube qui ne contient que de la chaux, puis on chauffe celle qui renferme le mélange de chaux et de la matière à analyser. Lorsque le tube a été porté au rouge dans toute sa longueur et maintenu pendant quelque temps à cette température, on le retire du feu et on le laisse refroidir.

Quand le tube est froid, on en fait tomber peu à peu la chaux dans un ballon qui renferme un peu d'eau distillée, puis on en lave l'intérieur avec de l'acide azotique étendu que l'on ajoute à l'eau du ballon et l'on termine le dosage comme il a été dit plus haut.

Si la substance dans laquelle on veut doser soit le carbone, soit le chlore, était par trop volatile, on terminerait le tube à analyse en pointe à l'une de ses extrémités. On y joindrait à l'aide d'un caoutchouc une ampoule à deux pointes (*fig.* 47) et l'on ne casse-

rait la pointe intérieure de cette dernière qu'après avoir porté au rouge l'oxyde de cuivre ou la chaux. A la fin de l'opération on fait passer l'oxygène à travers l'ampoule elle-même pour balayer la

Fig. 47.

petite quantité de vapeur qui pourrait encore s'y trouver. Dans le cas d'un dosage de chlore on se servirait du gaz hydrogène pour déplacer la vapeur contenue dans la petite ampoule.

M. Carius a indiqué un procédé de dosage du chlore, du brome et de l'iode, qui est beaucoup plus commode et plus expéditif que le précédent. Il consiste à oxyder les substances organiques en vase clos et à une température variant, suivant les corps, entre 180 et 240°, par un mélange d'acide azotique pur et d'azotate d'argent. Le carbone passe à l'état d'anhydride carbonique, l'hydrogène à l'état d'eau, et le chlore, le brome ou l'iode à l'état de chlorure, bromure ou iodure d'argent.

On pèse la substance dans une petite ampoule fermée, si elle est liquide, ou dans un petit tube en verre, qu'on bouche par un peu de cire exempte de chlore, si elle est solide; on jette l'ampoule ou le tube dans un tube de verre très-résistant, fermé à un bout et dans lequel on a introduit du nitrate d'argent (10 fois le poids de la substance) et de l'acide azotique concentré et pur (50 à 70 fois le poids de la substance); on ferme le tube à la lampe en l'étirant en une pointe fine, on brise l'ampoule par un choc et on chauffe le tube pendant 2 à 3 heures à 180-240°. Après la réaction on ouvre le tube avec précaution, on transvase le contenu dans un verre à précipités, on lave le tube avec de l'eau distillée, on recueille le chlorure d'argent et les débris de verre sur un filtre, et on les pèse après les avoir calcinés, en observant toutes les précautions indiquées plus haut. Finalement on n'a qu'à défalquer le poids du verre du poids total pour avoir le poids du chlorure, bromure ou iodure d'argent.

4° Dosage du soufre, de l'arsenic et du phosphore. — Le procédé le plus simple pour doser ces substances consiste à transformer le soufre, l'arsenic et le phosphore en sulfates, arséniates et phosphates solubles, que l'on dose ensuite par les procédés usités en chimie minérale.

Pour oxyder le soufre, le phosphore ou l'arsenic que les substances

organiques renferment, on chauffe ces substances pendant plusieurs heures à 200-240° avec de l'acide azotique fumant, dans un tube scellé à la lampe; après l'ouverture du tube on sature l'acide par la potasse, on évapore lentement et l'on fond le résidu dans une capsule de platine. La matière refroidie contient les métalloïdes mentionnés, à l'état de sels au maximum d'oxydation. S'il s'agit de déterminer le soufre, on précipite alors la solution par le chlorure de baryum et l'on chauffe légèrement. Le précipité recueilli sur un filtre et bien lavé est desséché à l'étuve, puis calciné au rouge avec le filtre dans un creuset de platine. Comme le charbon fourni par le filtre réduit une portion du sulfate de baryum à l'état de sulfure, il faut ramener le tout à l'état de sulfate; à cet effet, on verse sur le précipité un peu d'acide azotique et d'acide sulfurique, et l'on évapore à sec. Du poids du sulfate de baryum obtenu, déduction faite des cendres du filtre, on déduit le poids du soufre contenu dans la substance analysée. Lorsqu'on dose l'arsenic ou le phosphore, on précipite la solution par un mélange de sulfate de magnésium, de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque, et l'on abandonne le liquide à lui-même pendant 12 heures.

Dans le cas du phosphore, on recueille ensuite le précipité sur un petit filtre, puis, après l'avoir desséché, on le calcine au rouge dans un creuset de porcelaine; le sel double ammoniaco-magnésien se transforme en pyrophosphate de magnésium. On défalque du poids de ce dernier composé le poids des cendres du filtre et l'on détermine par le calcul la quantité de phosphore que le sel renferme, ce qui est facile, connaissant sa formule $\left.\begin{matrix}(PO)^2\\Mg^2\end{matrix}\right\}O^5$.

Si c'est à l'arsenic que l'on a affaire, on recueille le sel double ammoniaco-magnésien sur un filtre pesé après dessiccation à 100°; on dessèche ensuite le filtre et le précipité à 100°, et on les pèse. En défalquant le poids du filtre du poids total, on trouve celui du sel double à l'aide duquel on peut calculer l'arsenic; il suffit de savoir que ce sel a pour formule $2\left(\left.\begin{matrix}AsO'''\\Mg''\\AzH^4\end{matrix}\right\}O^3\right) + H^2O$. Si l'on voulait transformer le sel par la calcination en pyro-arséniate de magnésium en opérant comme on le fait avec le phosphate, on s'exposerait à perdre 3 ou 4 pour cent de l'arsenic à l'état d'hydrogène arsénié.

5° Dosage des métaux. — Pour doser les métaux, on incinère la substance organique. Quand le métal reste pur, comme cela arrive pour l'or, le platine et l'argent, on se contente de le peser ; quand le métal reste à l'état d'oxyde ou de carbonate, on en détermine la quantité par les procédés usités dans l'analyse minérale et dans l'exposition desquels l'étendue de cet ouvrage ne nous permet pas d'entrer.

Analyse eudiométrique. Les gaz pourraient être analysés par les procédés qui ont été décrits, il suffirait pour cela de faire passer dans les tubes à combustion un volume exactement mesuré d'un gaz dont la densité serait connue; toutefois, lorsque les gaz ne contiennent pas d'autres éléments que le carbone et l'hydrogène, il est plus commode d'en déterminer la composition à l'aide de l'eudiomètre. On peut encore se servir de l'eudiomètre pour déterminer la teneur en carbone des composés oxygénés.

Nous avons déjà vu en chimie minérale comment on peut, à l'aide de l'eudiomètre, analyser l'air atmosphérique et le mélange gazeux qui résulte de la décomposition du gaz ammoniac par l'électricité.

L'analyse des divers gaz composés que l'on rencontre en chimie organique présente une difficulté de plus ; ces gaz ne sont point des mélanges, mais bien des combinaisons dans lesquelles les divers éléments sont unis avec une certaine contraction.

Prenons pour exemple l'analyse d'un hydrogène carboné gazeux.

On introduira dans l'eudiomètre un certain volume V de ce gaz auquel on ajoutera un volume V_1 d'oxygène, en ayant soin que ce dernier corps soit en excès; le volume du mélange gazeux sera $V + V_1$.

On fera passer dans le mélange une étincelle électrique, le gaz carburé sera brûlé et il se produira de l'eau et de l'anhydride carbonique. Comme l'eau se condensera, le volume gazeux restant sera seulement constitué par l'anhydride carbonique et l'excès d'oxygène. On mesurera ce volume que nous désignerons par V_2, et on en absorbera ensuite l'anhydride carbonique à l'aide de la potasse. Si le volume, après cette absorption est V_3, $V_2 - V_3$ représentera l'anhydride carbonique absorbé.

Le gaz restant sera de l'oxygène pur ; pour s'en assurer on y ajoutera un excès d'hydrogène, et l'on fera passer l'étincelle électrique dans le mélange ; la diminution de volume indiquera l'eau

formée et par suite l'oxygène disparu, soit V_4 le volume de cet oxygène.

On sait que l'anhydride carbonique renferme un volume d'oxygène égal au sien ; l'oxygène employé pour donner naissance à l'anhydride carbonique trouvé dans l'expérience occupait donc un volume égal à $V_2 - V_3$; si l'on ajoute cette quantité à V_4 et qu'on retranche cette somme du volume d'oxygène primitif V_1, la différence indiquera l'oxygène employé à former de l'eau. Il suffira donc de doubler ce volume pour connaître la proportion d'hydrogène que la substance renfermait.

Connaissant les densités de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène et de la substance analysée, on peut calculer la composition centésimale en poids de cette substance.

Si la substance était oxygénée, on pourrait encore au moyen de l'eudiomètre déterminer la proportion de carbone qu'elle contient, mais on ne pourrait plus doser l'hydrogène : ce dosage exigerait la connaissance de l'oxygène employé, connaissance qui ne serait pas possible, puisqu'on ignorerait la quantité de ce corps contenue dans la substance.

Toutefois, l'analyse eudiométrique indiquerait dans ce cas la présence de l'oxygène. En effet, opérant comme si l'on avait un hydrocarbure et calculant la composition pondérale, on trouverait des quantités de carbone et d'hydrogène dont la somme serait inférieure au poids de la matière employée.

Les substances qui renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'azote peuvent être analysées complétement par la méthode eudiométrique.

DENSITÉS DE VAPEURS

La densité de vapeur d'un corps est le rapport qui existe entre le poids d'un volume de sa vapeur et le poids d'un égal volume d'air considéré dans les mêmes conditions de pression et de température.

Trois procédés sont employés pour déterminer les densités de vapeurs : celui de Gay-Lussac, celui de M. Hofmann, qui n'est autre qu'une modification heureuse de celui de Gay-Lussac, et celui de M. Dumas. A ce procédé il faut joindre celui de M. Deville, destiné

à déterminer les densités de vapeurs des corps qui bouillent à une température très-élevée. Cette méthode est surtout utile en chimie minérale. En chimie organique, le procédé de M. Dumas suffit. Il permet d'opérer à une température de 500°, température qu'on ne peut même presque jamais utiliser, car la plupart des substances organiques se décomposent avant même de l'atteindre.

Procédé de Gay-Lussac. — Dans ce procédé, on mesure le volume occupé par la vapeur d'une quantité de liquide dont le poids a été déterminé d'avance. On calcule ensuite le poids d'un égal volume d'air à la même température et à la même pression. Divisant, enfin, le poids de la vapeur par le poids de l'air, on a la densité cherchée. L'appareil dont on fait usage se compose d'une marmite de fonte V (*fig.* 48) que l'on place sur un fourneau après l'avoir remplie de mercure bien sec. Sur cette marmite on renverse une éprouvette graduée C, également pleine de mercure sec, et, autour de cette éprouvette, on dispose un manchon de verre dont le diamètre doit avoir 5 à 6 centimètres de moins que celui de la marmite. Le manchon et l'éprouvette sont maintenus verticaux à l'aide de tiges de fer fixées sur les anses de la marmite.

Fig 48.

Dans l'espace annulaire compris entre l'éprouvette et le manchon on place de l'eau et un thermomètre pour en observer la température. Enfin, une des tiges de fer dont nous avons parlé porte à sa partie inférieure une aiguille *r* destinée à déterminer le niveau extérieur du liquide.

On introduit dans l'éprouvette une petite ampoule parfaitement

pleine du corps dont on veut connaître la densité de vapeur et qu'on a eu soin de peser vide d'abord, pleine ensuite, pour connaître le poids du liquide qu'elle renferme. L'ampoule étant introduite dans l'éprouvette, on chauffe le mercure. La chaleur se communique à l'éprouvette et à l'eau du manchon ; bientôt la dilatation du liquide fait éclater l'ampoule ; le liquide se vaporise et refoule le mercure. Lorsque la vaporisation est complète et que la température de l'eau est arrivée au point où on veut faire la détermination, on note cette température et on lit sur l'éprouvette le volume occupé par la vapeur. Il faut, en outre, mesurer la pression à laquelle se trouve cette vapeur. Cette pression est évidemment égale à la pression barométrique diminuée de la colonne mercurielle soulevée dans l'éprouvette. Il suffit donc pour la connaître d'examiner quelle est la pression barométrique extérieure et de mesurer la colonne de mercure soulevée dans l'éprouvette.

Pour prendre cette mesure, on fait coïncider exactement la pointe inférieure de l'aiguille avec le niveau du mercure, puis, avec un cathétomètre, on détermine la distance verticale qui sépare la pointe supérieure de l'aiguille du niveau du mercure dans l'éprouvette. En ajoutant au nombre obtenu la longueur de l'aiguille qui est connue d'avance, on a la hauteur de la colonne mercurielle qu'il s'agissait de déterminer.

On a donc le poids P d'un volume connu de vapeur à une pression et à une température déterminées. Le poids P′ d'un égal volume d'air, à la même pression et à la même température, est donné par la formule

$$P' = 0{,}0012932 \times \frac{V(H - h)}{760(1 + 0{,}00367\,t)}$$

dans laquelle V est le volume de la vapeur, H la pression barométrique, h la hauteur du mercure dans l'éprouvette, t la température de l'expérience et 0,0012932, le poids d'un centimètre cube d'air à 0° et sous la pression de 760^{mm}.

Le quotient de P par P′ est la densité cherchée.

Si l'on voulait déterminer une densité de vapeur au-dessus de 100°, il faudrait remplacer l'eau du manchon par une huile aussi transparente que possible, ou mieux par de la paraffine fondue ; mais on aurait alors une cause d'erreur dans la tension de la vapeur mercurielle, et il faudrait tenir compte de ce facteur, dans

les calculs. Ces tensions, pour les différentes températures, sont consignées dans le tableau suivant; elles ont été déterminées très-exactement par M. Regnault.

TEMPÉRATURE.	TENSION EN MILLIMÈTRES.	TEMPÉRATURE.	TENSION EN MILLIMÈTRES.
100°	0,75	240°	58,82
110°	1,07	250°	75,75
120°	1,53	260°	96,73
130°	2,17	270°	123,01
140°	3,06	280°	155,17
150°	4,27	290°	194,46
160°	5,90	300°	242,15
170°	8,09	310°	299,69
180°	11,00	320°	368,73
190°	14,81	330°	450,91
200°	19,90	340°	548,35
210°	26,35	350°	663,18
220°	34,70	360°	797,74
230°	45,35		

Méthode de M. Hofmann. — En principe, elle se confond avec celle de Gay-Lussac, et elle ne s'en distingue que par la hauteur de l'éprouvette graduée et par le mode de chauffage.

L'éprouvette (figure 49) a 1 mètre environ de haut et porte deux graduations, l'une en centimètres cubes, l'autre millimétrique.

Elle se trouve placée dans un manchon en verre à travers lequel on peut faire passer un courant de vapeur d'eau, d'alcool amylique, d'aniline ou de tout autre liquide à point d'ébullition constant. Le courant de vapeur doit entrer en haut du manchon et sortir en bas.

L'éprouvette se trouve ainsi chauffée à 100°, si l'on se sert de l'eau, à 130° dans le cas de l'alcool amylique et à 184° dans le cas de l'aniline; comme ces liquides possèdent un point d'ébullition constant, l'éprouvette intérieure peut être maintenue à ces températures pendant un temps très-long. On pèse les substances dans de petites ampoules, bouchées à l'émeri, qu'on introduit dans l'éprouvette en maintenant celle-ci dans une position inclinée sur la cuve à mercure; arrivées en haut de la cloche, ces ampoules s'ouvrent généralement par la seule différence de pression. Grâce à la hauteur de l'éprouvette graduée, on opère à des pressions assez faibles pour abaisser considérablement le point d'ébullition. M. Hofmann a pu déterminer très-exactement la densité de vapeur de l'aniline dans un courant de vapeur d'aniline.

L'échelle millimétrique de l'éprouvette permet de lire directement la hauteur du mercure dans celle-ci ; en observant d'autre part le volume et connaissant la température, on peut calculer la densité à l'aide de la même formule que pour la méthode de Gay-Lussac.

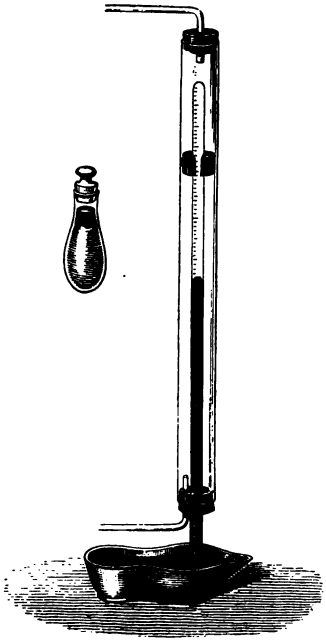


Fig. 49.

Méthode de M. Dumas. — Dans la méthode de M. Dumas, au lieu de mesurer le volume de vapeur produit par un certain poids du liquide, on détermine le poids de la vapeur contenue dans un vase dont la capacité est connue. On prend un ballon de verre qu'on lave, qu'on dessèche avec soin et dont on étire

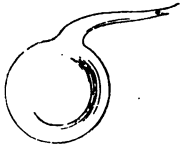


Fig. 50.

le col de façon à lui donner la forme représentée dans la figure 50.

Cela fait, on pèse le ballon, dont on note le poids ; on note, en même temps, la hauteur barométrique et la température de la balance au moment de la pesée ; soit P le poids du ballon, H la hauteur du baromètre et t la température.

On introduit ensuite 5 à 12 gr. de la substance dans le ballon, en chauffant d'abord ce dernier et le laissant ensuite refroidir après avoir plongé sa pointe dans le liquide ; puis on le place dans un bain d'huile où on le maintient à l'aide de l'appareil représenté (*fig.* 51). Le bain d'huile étant chauffé à une température convenable, le liquide se réduit en vapeurs et sort par la pointe effilée du ballon, après avoir chassé l'air atmosphérique contenu dans l'appareil. Lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, ce qui indique que

tout le liquide est volatilisé, et lorsque la température a atteint le degré où l'on se propose de déterminer la densité de vapeur, on dirige le feu de façon à maintenir la température constante pendant un certain temps ; puis on ferme la pointe du ballon avec un trait de chalumeau et l'on note la pression barométrique et la température du bain, soit H′ cette pression et T cette température.

On sort ensuite le ballon de l'huile, on le frotte, on le lave avec de l'éther et on le pèse, soit son poids P′.

Enfin, on renverse la pointe du ballon sous le mercure et on la casse. La vapeur étant condensée, le vide se produit et le mercure s'élève dans le ballon, qu'il remplit. On verse ensuite ce liquide dans une éprouvette graduée et on en mesure le volume, que nous appellerons V.

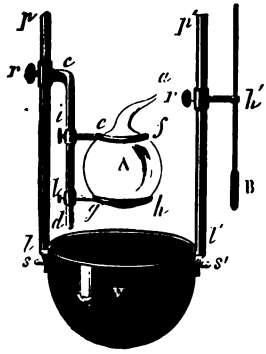


Fig. 51.

Dans le cas où tout l'air n'aurait pas été expulsé, on devrait recueillir l'air restant dans une petite éprouvette graduée et en mesurer le volume. A l'aide de ces diverses données, on peut calculer la densité de vapeur que l'on cherche.

Le poids P du ballon plein d'air est égal au poids du verre π augmenté du poids de l'air contenu p. On a donc :

$$P = \pi + p$$

Le poids P′ du ballon, dans la deuxième pesée, est égal au poids du verre π augmenté du poids p' de la vapeur qu'il renferme. On peut, par conséquent, poser l'équation :

$$P' = \pi + p'$$

En remplaçant dans la seconde équation π par sa valeur tirée de la première

$$\pi = P - p$$

on a

$$P' = P - p + p'$$

ou

$$P' - P + p = p'$$

Cette équation indique qu'il suffit d'ajouter le poids d'un volume d'air égal au volume du ballon à la différence entre la deuxième et la première pesée pour avoir le poids de la vapeur. Il faut donc calculer le poids de ce volume d'air.

On connaît le volume V du ballon à t°, la pression H à laquelle la première pesée s'est effectuée et le coefficient de dilatation de l'air. On aura par suite le poids p de l'air contenu dans le ballon à l'aide de la formule :

$$p = \frac{VH}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \times 0{,}0012932$$

Le poids de la vapeur se trouvant ainsi complétement déterminé, on doit calculer le poids d'un volume d'air égal à celui qu'elle occupait elle-même lorsqu'on a fermé le ballon.

Le coefficient de dilatation du verre étant désigné par K, le volume du ballon à T° sera $V\,[1 + K\,(T - t)]$, conséquemment le volume de la vapeur sera aussi $V\,[1 + K\,(T - t)]$.

Ce volume, ramené à la température de 0° et à la pression normale, sera :

$$V[1 + K(T - t)]\,\frac{H'}{760\,(1 + 0{,}00367T)}$$

et le poids d'un égal volume d'air à la même température et à la même pression,

$$V[1 + K(T - t)]\,\frac{H'}{760\,(1 + 0{,}00367T)} \cdot 0{,}0012932$$

La densité de vapeur de la substance est donc représentée par

$$\frac{P' - P + \dfrac{VH.0{,}0012932}{760\,(1 + 0{,}00367t)}}{V[1 + K\,(T - t)]\,\dfrac{H'.0{,}0012932}{760\,(1 + 00367T)}}.$$

Nous avons supposé jusqu'ici que l'air a été complétement expulsé de l'appareil ; s'il n'en est pas ainsi, on se trouve ramené à la même condition que si l'on avait employé un ballon plus petit de tout le volume d'air restant. Désignons ce volume par v, et par m le poids qui lui correspond. Nous aurons :

$$m = 0{,}0012932 . v \frac{H''}{760\,(1 + 0{,}00367t'')}$$

en appelant H″ et t'' la température et la pression au moment où l'on a mesuré le volume v.

Le poids de la vapeur contenue dans le ballon au moment de la fermeture est

$$P' - P + p - m$$

D'un autre côté, l'air restant occupait dans le ballon, au moment où ce dernier a été fermé sous la pression H′ et à la température T, un volume représenté par

$$v' = v \frac{H''\,(1 + 0{,}00367T)}{H'\,(1 + 0{,}00367t'')}$$

Le volume de la vapeur devra donc être diminué de v' et sera égal à

$$\left[V[1 + K(T - t)] - v'\right] \frac{H'}{760\,(1 + 0{,}0036T)}$$

Comme le poids d'un égal volume d'air, dans les mêmes conditions de température et de pression, est

$$\left[V[1 + K(T - t)] - v'\right] \frac{H'}{760\,(1 + 0{,}00367T)} . 0{,}0012932$$

la densité de vapeur cherchée sera égale à

$$\frac{P' - P + p - m}{\left[V[1 + K(T - t)] - v'\right] \frac{H'}{760\,(1 + 0{,}00367T)} . 0{,}0012932}$$

La température T, observée à l'aide du thermomètre à mercure, doit toujours être ramenée à celle que donnerait le thermomètre à air. Sans cela on pourrait, dans les hautes températures, commettre de graves erreurs.

Nous donnons ci-dessous une table construite par M. Regnault, et qui indique les températures du thermomètre à mercure et celles du thermomètre à air qui leur correspondent.

TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE.	TEMPÉRATURE DU THERMOMÈTRE A AIR CORRESPONDANT AUX TEMPÉRATURES DU THERMOMÈTRE A MERCURE L'ENVELOPPE DE CELUI-CI ÉTANT	
	en cristal.	en verre ordinaire.
100	100,00	100,00
110	109,95	110,02
120	119,88	120,05
130	129,80	130,09
140	139,73	140,15
150	149,60	150,20
160	159,49	160,26
170	169,36	170,32
180	179,21	180,37
190	189,01	190,37
200	198,78	200,30
210	208,51	210,25
220	218,25	220,20
230	227,91	230,15
240	237,55	240,10
250	247,13	249,95
260	256,76	259,80
270	266,27	269,80
280	275,77	279,49

Méthode de M. Deville. — Cette méthode, que nous ne décrirons pas en détail, n'est autre que celle de M. Dumas modifiée. Ces modifications portent sur la nature du ballon, qui est en porcelaine au lieu d'être en verre, et dont on ferme le col à l'aide du chalumeau à gaz tonnant à la fin de l'opération.

De plus, dans ce procédé, pour obtenir des températures constantes, on placé le ballon dans la vapeur d'un corps dont le point d'ébullition soit bien connu et très-fixe. M. Deville a choisi les vapeurs du mercure, qui bout à 350°, du soufre, qui bout à 440°, du cadmium, qui bout à 860°, et du zinc, qui entre en ébullition à 1040°. On évite ainsi de déterminer la température chaque fois, ce qui, à ces températures élevées, présenterait de grandes difficultés.

Lorsqu'on opère dans la vapeur de mercure ou de soufre, on peut se servir de ballons de verre, mais dans la vapeur de cadmium ou de zinc, il est indispensable d'employer des ballons en porcelaine, parce que, à 860°, le verre est déjà excessivement mou.

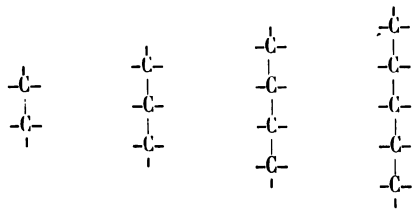
SÉRIES ORGANIQUES

Pendant longtemps on a classé les corps organiques en se basant sur leurs propriétés. On avait des acides, des bases, des corps

gras, etc. ; plus tard, on a découvert des rapports de similitude entre des corps en apparence très-dissemblables, et l'on a pu adopter une classification sériaire. Enfin les découvertes de ces vingt dernières années ont permis de systématiser cette classification et de montrer comment on peut la déduire théoriquement de la tétratomicité du carbone.

Le carbone est tétratomique, c'est-à-dire peut se combiner au maximum avec quatre atomes d'hydrogène. L'hydrocarbure CH^4 est donc celui qui renferme la plus grande quantité d'hydrogène possible. Un tel hydrocarbure n'est plus susceptible de s'unir directement aux corps monatomiques et ne peut éprouver de la part de ces derniers que des phénomènes de substitution. Tous les hydrocarbures qui jouissent de propriétés semblables sont dits saturés (*).

Le gaz CH^4 n'est point le seul hydrocarbure saturé possible. En effet, 2, 3, 4,... *n* atomes de carbone peuvent se saturer en partie réciproquement, et les groupes C^2, C^3, C^4,.... C^n n'exigent plus, pour arriver au maximum de saturation qu'un nombre d'atomes d'hydrogène inférieur à celui qu'exigeraient les divers atomes qui constituent ces groupes, s'ils étaient séparés. 2 atomes, pour s'unir, échangent au moins 2 atomicités ; par suite, le groupe C^2 n'exige plus que 6H pour se saturer. Pour le groupe C^3, les atomicités perdues s'élèvent au nombre de 4 et le groupe C^3 est seulement octatomique. . D'une manière générale, *n* atomes de carbone perdent au minimum, en s'unissant, un certain nombre d'atomicités qui est représenté par le double du nombre d'atomes moins 2, $(2n - 2)$ comme le montrent les formules suivantes où l'on voit les groupes C^2, C^3, C^4, C^5 échanger entre eux 2, 4, 6, 8, atomicités (les petits traits-d'union indiquent les atomicités libres) :



(*) Les radicaux polyatomiques peuvent s'ajouter à ces hydrocarbures, mais cette addition n'est au fond qu'une substitution. Un atome diatomique se sub-

Or, si les atomes de carbone ne perdaient pas de leur capacité à se combiner lorsqu'ils s'unissent entre eux, ces groupes exigeraient pour se saturer une quantité d'hydrogène égale à 4 fois le nombre de ces atomes, soit à $4n$. Mais comme ils perdent de leur capacité de saturation une fraction égale à $2n - 2$, l'hydrogène qui pourra les saturer sera $4n - (2n - 2) = 4n - 2n + 2 = 2n + 2$.

On peut donc considérer comme saturés, c'est-à-dire comme renfermant la plus forte proportion possible d'hydrogène, les hydrocarbures CH^4, C^2H^6, C^3H^8, C^4H^{10}, C^5H^{12}, C^6H^{14}, C^7H^{16}, C^8H^{18}, C^9H^{20}, $C^{10}H^{22}$..... etc. Les formules de ces hydrocarbures diffèrent toutes entre elles par la quantité constante CH^2 :

$$CH^4 + CH^2 = C^2H^6 ; \quad C^2H^6 + CH^2 = C^3H^8 \text{ ..... etc.}$$

En outre, ces hydrocarbures ont tous la même fonction chimique. Sous les mêmes influences ils subissent les mêmes transformations, et l'on observe des différences régulières dans leurs propriétés physiques, comme on observe une différence constante dans leur composition.

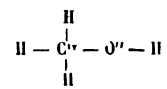
Les corps qui ont mêmes fonctions chimiques, et qui constituent ainsi une série dont chaque terme diffère du précédent par CH^2 en plus et du suivant par CH^2 en moins, ont reçu le nom de corps homologues. La série qu'ils forment se nomme une *série homologue*.

Nous déduisons donc en premier lieu de la tétratomicité du carbone l'existence d'une série homologue d'hydrocarbures saturés dont tous les termes correspondent à la formule générale C^nH^{2n+2}.

Nous savons d'ailleurs que tout composé saturé peut perdre successivement 1, 2, 3, n molécules des éléments qu'il renferme, en donnant naissance à des produits non saturés.

Chacun des hydrocarbures de la série précédente peut, par conséquent, perdre deux atomes d'hydrogène en produisant un nouvel hydrocarbure moins hydrogéné que son générateur.

stitue par exemple à un seul atome d'hydrogène par un de ses centres d'attraction ; son autre centre d'attraction resté libre s'unit à l'hydrogène éliminé, comme l'indique la formule suivante, où C représente un atome de carbone tétratomique, O un atome d'oxygène diatomique, et H un atome d'hydrogène monatomique.



CH^4	donnera donc	CH^2	C^7H^{16}	donnera	C^7H^{14}
C^2H^6	—	C^2H^4	C^8H^{18}	—	C^8H^{16}
C^3H^8	—	C^3H^6	C^9H^{20}	—	C^9H^{18}
C^4H^{10}	—	C^4H^8	$C^{10}H^{22}$	—	$C^{10}H^{20}$
C^5H^{12}	—	C^5H^{10}	. . .	—	. . .
C^6H^{14}	—	C^6H^{12}	. . .	—	. . .

Les hydrocarbures diatomiques CH^2,C^2H^4,C^3H^6,C^4H^8,C^5H^{10},C^6H^{12}, C^7H^{14},C^8H^{16},C^9H^{18},$C^{10}H^{20}$... etc., présentent dans leur composition un rapport semblable à celui qui existe entre leurs générateurs. Ce sont donc encore des corps homologues, et leur ensemble constitue une seconde série homologue dont les divers termes peuvent être exprimés par la formule générale C^nH^{2n}.

L'hydrogène carboné CH^2 ne peut plus perdre d'hydrogène sans retourner à l'état de carbone, mais les hydrocarbures suivants peuvent encore perdre H^2 et produire les composés tétratomiques

$$C^2H^2,C^3H^4,C^4H^6,C^5H^8,C^6H^{10},C^7H^{12},C^8H^{14},C^9H^{16},C^{10}H^{18},$$

lesquels constituent une troisième série homologue qui peut être exprimée par la formule générale C^nH^{2n-2}.

Continuant à enlever de l'hydrogène aux hydrocarbures de la troisième série, on obtiendrait une quatrième série, puis, en partant de celle-ci, une cinquième, puis une sixième..., et ainsi de suite.

L'ensemble de ces séries forme une vaste série qui les comprend toutes. Cette série d'un nouvel ordre, dont chaque terme est une série homologue entière, se nomme série *isologue* ; elle est fondée sur ce caractère que chacune des séries qu'elle renferme a une expression générale qui diffère de celle de la série homologue précédente par H^2 en moins et de celle de la série homologue suivante par H^2 en plus. On a, en effet, pour ces expressions générales :

$$C^nH^{2n+2},\ C^nH^{2n},\ C^nH^{2n-2},\ C^nH^{2n-4},\ C^nH^{2n-6},\ C^nH^{2n-8},$$
$$C^nH^{2n-10},\ C^nH^{2n-12},\ \text{etc.}$$

Chaque terme d'une série homologue présente vis-à-vis du terme correspondant des autres séries homologues les mêmes rapports qui se montrent entre les expressions générales de ces séries, *c'est-à-dire* différant entre eux par une ou plusieurs fois H^2 en

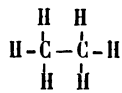
plus ou en moins. Les corps qui présentent ces rapports sont dits isologues.

Jusqu'ici nous avons supposé que chaque série homologue est simple, c'est-à-dire que chacune des formules précédentes s'applique à un hydrocarbure unique. Les faits montrent qu'il n'en est cependant pas ainsi.

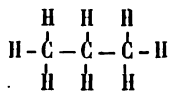
Dans les développements qui précèdent, nous avons montré comment à chaque hydrocarbure saturé répondant à la formule C^nH^{2n+2}, correspondent une foule d'autres hydrocarbures non saturés, lesquels, d'après leurs relations avec les premiers, doivent fonctionner comme des radicaux di, tri, tétra, hexa.... atomiques.

Chaque hydrocarbure saturé ou non peut avoir des isomères, et cela en nombre d'autant plus grand qu'il renferme plus de carbone. Ces isoméries tiennent à ce que les atomes de carbone, pour échanger entre eux un certain nombre d'atomicités, peuvent se grouper de différentes manières.

Si nous prenons les hydrocarbures CH^4, C^2H^6 et C^3H^8, nous voyons qu'ils ne peuvent pas avoir d'isomères. Le premier renferme un seul atome de carbone, et les deux autres en renferment trop peu pour que divers groupements puissent se produire. Entre deux atomes de carbone, qui n'échangent qu'une atomicité, il n'y a évidemment que le groupement

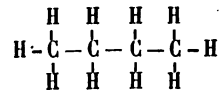


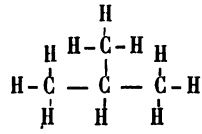
de possible. Lorsque les atomes de carbone s'élèvent au nombre de trois, on ne peut les concevoir unis que de la manière suivante :



où l'un des trois atomes perd deux atomicités, et les deux autres une.

Mais si l'on considère l'hydrocarbure C^4H^{10}, on trouve qu'il peut avoir deux isomères. En effet, la condition d'existence de cet hydrocarbure est que les quatre atomes de carbone perdent en tout six atomicités. Or, cette condition peut être remplie de deux manières différentes.

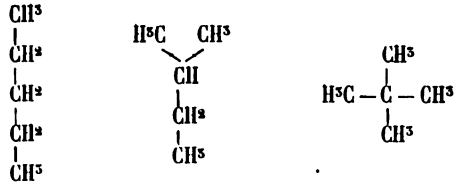




Ou bien, comme dans la première formule, les quatre atomes forment une chaîne dans laquelle les deux atomes moyens perdent chacun deux atomicités, tandis que les deux extrêmes n'en perdent qu'une.

Ou bien, comme dans la seconde formule, un atome de carbone échange trois atomicités avec trois autres atomes du même corps qui, eux, n'en perdent qu'une chacun ; de là, les deux hydrocarbures isomères C^4H^{10}.

L'hydrocarbure C^8H^{18} existe sous trois formes isomères :



Pour l'hydrocarbure C^6H^{14} on trouverait quatre isomères, et ainsi de suite.

Ainsi, en partant de l'atomicité du carbone, on peut déduire quels sont les hydrogènes carbonés qui existent ou tout au moins que la théorie permet d'espérer, et l'on peut classer tous ces hydrocarbures en séries homologues, reliées entre elles et formant une vaste série isologue qui les embrasse toutes.

Pour les hydrocarbures diatomiques C^nH^{2n}, le nombre d'isomères théoriquement possibles est beaucoup plus considérable que pour les carbures d'hydrogène saturés C^nH^{2n+2}.

En effet, du carbure $C^2H^6 = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$ nous pouvons déjà dériver deux

hydrocarbures isomères C^2H^4 : $\begin{matrix}-CH^2\\|\\-CH^2\end{matrix}$ et $\begin{matrix}CH^3\\|\\=CH\end{matrix}$ (*). On pourrait même admettre l'existence d'un troisième isomère saturé $\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH^2\end{matrix}$, dans lequel les deux atomes de carbone échangent réciproquement deux atomicités ; mais jusqu'à présent rien ne justifie l'hypothèse de l'existence de trois carbures C^2H^4, et il est probable que les carbures $\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}$ et $\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH^2\end{matrix}$ sont identiques, ou du moins que le premier ne peut pas exister en liberté, pas plus que $\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\end{matrix}$ n'existe à l'état libre.

Si nous cherchons à établir les isomères C^3H^6 qu'on peut dériver de l'hydrocarbure saturé $C^3H^6 = \begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{matrix}$, nous trouvons qu'ils sont au nombre de quatre :

$$\begin{matrix}=CH\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH^2\\|\\-CH\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH^2\\|\\CH^2\\|\\-CH^2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH^3\\|\\=C\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Pour l'hydrocarbure C^4H^6 nous avons 6 isomères, dérivés du premier des deux carbures d'hydrogène isomères C^4H^8 :

$$\begin{matrix}=CH\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH^2\\|\\-CH\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH^2\\|\\CH^2\\|\\-CH\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH^2\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\-CH^2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH^3\\|\\=C\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH^3\\|\\-CH\\|\\-CH\\|\\CH^3\end{matrix}$$

et trois isomères correspondant au deuxième hydrocarbure C^4H^8 :

$$\begin{matrix}&CH^3\\&|\\=HC-&CH\\&|\\&CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}&CH^3\\&|\\=H^2C-&CH\\&|\\&-CH^2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}&CH^3\\&|\\-H^2C-&C-\\&|\\&CH^3\end{matrix}$$

(*) Les petits traits d'union indiquent les atomicités libres.

Comme on voit, le nombre d'isomères s'accroît très-vite à mesure qu'on monte dans la série des carbures C^nH^{2n}.

Dans la série des hydrocarbures tétratomiques C^nH^{2n-2}, le nombre d'isomères que la théorie fait prévoir est encore plus considérable; ainsi on peut concevoir deux modifications isomères du carbure d'hydrogène C^2H^2 : $\begin{array}{cc} =CH & \equiv C \\ | & | \\ =CH & -CH^2 \end{array}$.

Quant à l'hydrocarbure C^5H^4, il peut en exister six modifications isomères :

$$\begin{array}{cccccc} CH^3 & CH^3 & -CH^2 & -CH^2 & =CH & =CH \\ | & | & | & | & | & | \\ =C & -CH & =C & CH^2 & CH^2 & -CH \\ | & | & | & | & | & | \\ =CH & \equiv C & -CH^2 & \equiv C & =CH & -CH^2 \end{array}$$

Nous n'étendrons pas davantage ces considérations; elles suffisent pour indiquer le mode de dérivation des carbures diatomiques, tétratomiques, etc. du carbure saturé C^nH^{2n+2}, et pour montrer que le nombre d'isomères théoriquement possibles augmente dans une proportion énorme à mesure qu'on s'élève dans la série des hydrocarbures homologues C^nH^{2n+2}, et qu'on leur enlève de plus en plus d'hydrogène.

Si, maintenant, nous examinons quelles doivent être les propriétés des hydrocarbures saturés, nous nous convaincrons qu'en perdant 1, 2, 3... *n* atomes d'hydrogène, ces composés pourront produire des radicaux mono, di, tri... *n* atomiques. Parmi ces radicaux, ceux d'atomicité paire ne sont autres que les hydrocarbures non saturés mentionnés plus haut. Les radicaux d'une atomicité impaire ne peuvent pas exister à l'état de liberté.

A l'hydrocarbure saturé C^8H^{18}, je suppose, correspondront les radicaux C^8H^{17}, monatomique; C^8H^{16}, diatomique; C^8H^{15}, triatomique; C^8H^{14}, tétratomique.... etc.

L'expérience a démontré d'autre part que dans tout radical monatomique on peut substituer 1 atome d'oxygène à 2 d'hydrogène; que dans un radical diatomique on peut substituer 1 atome d'oxygène à 2 d'hydrogène, ou 2 d'oxygène à 4 d'hydrogène; que dans les radicaux triatomiques on peut substituer 1, 2 ou 3 atomes d'oxygène à 2, 4 ou 6 atomes d'hydrogène, qu'en un mot, dans un radical hydrocarboné quelconque, on peut substituer O à H^2 un nombre de fois égal au nombre qui représente l'atomicité du radical.

Ces substitutions ne changent d'ailleurs en rien l'atomicité du radical, qui reste après ce qu'elle était avant. Seulement le radical devient de plus en plus électronégatif à mesure que l'oxygène y remplace plus complétement l'hydrogène. Un même hydrocarbure saturé peut donc donner naissance à un grand nombre de radicaux, oxygénés ou non.

A l'hydrocarbure C^8H^{18}, par exemple, correspondront les radicaux suivants :

$C^8H^{17\prime}$	$C^8H^{16\prime\prime}$	$C^8H^{15\prime\prime\prime}$	$C^8H^{14\,iv}$	$C^8H^{13\,v}$	$C^8H^{12\,vi}$
$C^8H^{15}\,\}'$	$C^8H^{14}O''$	$C^8H^{13}O'''$	$C^8H^{12}O^{iv}$	$C^8H^{11}O^{v}$	$C^8H^{10}O^{vi}$
	$C^8H^{12}O^{2\prime\prime}$	$C^8H^{11}O^{2\prime\prime\prime}$	$C^8H^{10}O^{2\,iv}$	$C^8H^{9}O^{2\,v}$	$C^8H^{8}O^{2\,vi}$
		$C^8H^{9}O^{3\prime\prime\prime}$	$C^8H^{8}O^{3\,iv}$	$C^8H^{7}O^{3\,v}$	$C^8H^{6}O^{3\,vi}$
			$C^8H^{6}O^{4\,iv}$	$C^8H^{5}O^{4\,v}$	$C^8H^{4}O^{4\,vi}$
				$C^8H^{3}O^{5\,v}$	$C^8H^{2}O^{5\,vi}$
					$C^8O^{6\,vi}$

Chacun de ces radicaux peut donner naissance à tout un ensemble de composés qui se rangent autour de lui comme autour d'un centre.

Cet ensemble de composés a reçu le nom de groupe, et le radical autour duquel ils se rangent se nomme noyau.

Les divers radicaux noyaux de groupes viennent naturellement tous se ranger autour de l'hydrocarbure dont ils dérivent et qui se nomme leur hydrocarbure fondamental.

L'ensemble de tous les groupes qui dérivent d'un hydrocarbure fondamental forme ce qu'on appelle une série *hétérologue*.

Les hydrocarbures saturés ne sont pas les seuls qui puissent engendrer des séries hétérologues. Un hydrocarbure non saturé quelconque peut, dans certaines conditions, se comporter comme les hydrocarbures saturés, la seule différence résidant alors dans les propriétés des composés formés qui sont toujours au même degré de saturation que l'hydrocarbure d'où ils dérivent. A chacun des hydrocarbures non saturés correspondra donc également une série hétérologue.

Ainsi donc, autour de chaque radical se range un *groupe* dont ce radical est le noyau.

Les divers groupes réunis autour d'un même hydrocarbure fondamental constituent une série *hétérologue*. Les diverses séries hétérologues, dont tous les termes sont homologues entre eux, for-

ment une série *homologue*. Enfin, l'ensemble de toutes les séries homologues forme la grande série *isologue* qui comprend tous les corps de la chimie organique.

Je dis que les séries précédentes renferment tous les corps de la chimie organique, bien qu'on ignore encore la place que doivent y occuper certains composés. Cette ignorance tient, en effet, non à ce que ces composés n'y ont pas leur place, mais bien à ce qu'ils ont été encore trop peu étudiés pour qu'on sache quelle est cette place.

Tous les corps que la classification sériaire laisse prévoir sont loin d'être connus. Trois séries homologues seulement, celle dont les hydrocarbures ont pour formule générale C^nH^{2n+2}, celle où ils ont pour formule C^nH^{2n}, et celle où ils ont pour formule C^nH^{2n-6}, sont bien étudiées. Dans toutes les autres séries, on ne connaît que quelques termes çà et là; les autres restent à découvrir. De plus, la classification laisse prévoir un nombre immense d'isomères dont peu sont connus jusqu'à ce jour, et dont la découverte ne pourra être que le fruit de nouvelles et nombreuses expériences.

Enfin, nous sommes loin d'affirmer que tous les corps indiqués soient réellement possibles. Dans les déductions qui nous ont servi à établir leurs formules, nous n'avons pas tenu compte des lois suivant lesquelles décroît la stabilité des corps à mesure que la molécule se complique, lois qui doivent limiter beaucoup le nombre des composés réalisables. Jusqu'ici ces lois ne sont pas connues; elles ne pourront l'être que lorsque de nombreuses découvertes auront rendu les séries plus complètes qu'elles ne le sont aujourd'hui. La classification actuelle n'est donc qu'un grand tableau qui embrasse les formules déduites algébriquement de tous les composés organiques possibles ou impossibles. La connaissance des lois qui régissent la stabilité des corps complétera seule cette classification en lui assignant ses justes limites.

Il est évident qu'en partant de l'atomicité d'un corps quelconque on pourrait déduire algébriquement la série de tous ses composés théoriquement possibles, et, plus tard, la série de ses composés réalisables, lorsqu'on connaîtra les lois de la stabilité des corps.

Or, les éléments étant classés en série d'après leur atomicité, d'une part, et d'après leurs polarités électriques, de l'autre, l'ensemble de la chimie entière constituera une vaste série.

Enfin, dans toutes ces séries, les propriétés physiques et chimiques se modifiant selon des lois qui pourront être découvertes, nous prévoyons, dès aujourd'hui, un état de la chimie où, sans sans avoir étudié en détail les propriétés des divers corps et connaissant seulement le nombre, l'atomicité et la polarité électrique des éléments, on pourra déterminer par un calcul très-simple les formules, les propriétés et le mode de génération de tous les composés possibles.

Nous n'avons pas besoin de montrer tout ce qu'a de grand une telle conception.

Dans l'ensemble des séries homologues, dans ce tout qui constitue la chimie organique on avait établi, il y a longtemps déjà, deux grands groupes distincts, le groupe des composés dits *gras*, et celui des composés dits *aromatiques*. On avait donné au premier le nom de *gras*, parce que les corps gras et leurs dérivés rentrent dans cette série, et au second le nom d'*aromatique*, parce qu'il comprend les corps d'une odeur agréable, comme l'essence d'amandes amères, l'acide benzoïque, l'essence de cumin, etc.

Cette distinction, qui était fondée, au début, sur des bases peu solides, sur des différences dans les propriétés physiques, a acquis depuis une très-grande importance et est admise aujourd'hui par tous les chimistes. On comprend dans la série grasse tous les hydrocarbures C^nH^{2n+2}, C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, etc., et les nombreux corps qui en dérivent, et l'on classe dans la série aromatique certains hydrocarbures des séries C^nH^{2n-6}, C^nH^{2n-8}, C^nH^{2n-12}, C^nH^{2n-18} et leurs nombreux dérivés, qui sont caractérisés par une liaison des atomes de carbone, par un arrangement moléculaire tout spéciaux que nous développerons plus loin en traitant de ces composés.

Le premier terme des hydrocarbures de la série aromatique est la benzine C^6H^6 ; et les homologues en dérivent par substitution de radicaux de la série grasse à un ou plusieurs atomes d'hydrogène ; à ces hydrocarbures correspondent des alcools, des acides, etc., comme il correspond des alcools et des acides aux carbures d'hydrogène gras. Il existe donc un grand parallélisme entre les deux séries ; mais les composés aromatiques se distinguent des combinaisons de la série grasse, à part leurs formules et la constitution spéciale du noyau de la benzine, par leur très-grande stabilité et par la facilité avec laquelle ils donnent des produits de substitution chlorés, bromés et nitrés.

Cette distinction et ce parallélisme tiennent à la fois à la constitution spéciale de l'hydrocarbure primitif C^6H^6 et à la substitution des radicaux gras à l'hydrogène de cet hydrocarbure, de telle sorte que les nouveaux dérivés conservent d'une part les propriétés du carbure dont ils émanent et d'autre part acquièrent des propriétes nouvelles qui les rapprochent des composés gras.

Les carbures d'hydrogène $C^{10}H^8$ et $C^{14}H^{10}$, qui possèdent, comme la benzine, une constitution toute particulière et qui peuvent également recevoir par substitution des radicaux gras, sont les premiers termes d'autres séries homologues.

Tout en reconnaissant l'utilité de réunir tous les composés organiques en un tout par l'homologie et l'isologie, nous croyons néanmoins plus simple, pour les besoins de l'étude, de séparer et de décrire à part les composés gras et les composés aromatiques, et nous diviserons donc ce livre en deux grandes parties, la série grasse et la série aromatique.

NOMENCLATURE DES HYDROCARBURES.

M. Hofmann a proposé une nomenclature générale des carbures l'hydrogène de la série grasse, en déduisant les noms des carbures d'hydrogène supérieurs du nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment et fixant la série à laquelle l'hydrocarbure appartient par une désinence particulière; pour les carbures d'hydrogène saturés il termine le mot par la désinence *ane*, pour les carbures diatomiques par *ène*, pour les carbures tétratomiques par *ine*, pour les carbures hexatomiques par *one* et pour les carbures octatomiques par *une;* l'alphabet ne renfermant que 5 voyelles, on est obligé d'associer des voyelles pour pouvoir désigner les hydrocarbures moins riches en hydrogène. Voici les noms de quelques hydrocarbures d'après Hofmann :

Série C^nH^{2n+2}		Série C^nH^{2n}		Série C^nH^{2n-2}	
CH^4	Méthane	CH^2	Méthène	. . .	. . . . .
C^2H^6	Éthane	C^2H^4	Éthène	C^2H^2	Éthine
C^3H^8	Propane	C^3H^6	Propène	C^3H^4	Propine
C^4H^{10}	Butane	C^4H^8	Butène	C^4H^6	Butine
C^5H^{12}	Pentane	C^5H^{10}	Pentène	C^5H^8	Pentine
C^6H^{14}	Hexane	C^6H^{12}	Hexène	C^6H^{10}	Hexine
⋮		⋮		⋮	
$C^{16}H^{34}$	Hexadécane	$C^{16}H^{32}$	Hexadécène	$C^{16}H^{30}$	Hexadécine

M. Hofmann désigne les radicaux mono, tri, pentatomiques, etc., qui dérivent de ces hydrocarbures par perte d'un atome d'hydrogène, en remplaçant les désinences *ane, ène, ine*, etc., par *yle, ényle, inyle ;* le nom de CH^3 devient alors méthyle, celui de C^5H^{11} pentyle ; CH sera le méthényle, C^5H^9 le pentényle, C^5H^7 le pentinyle, etc.

Nous n'adopterons que les noms des hydrocarbures saturés.

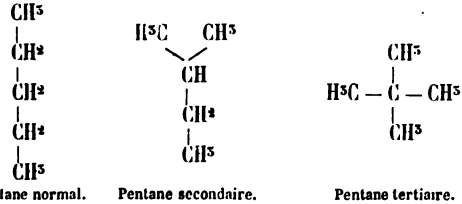
SÉRIE GRASSE

HYDROCARBURES

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n+2}. (*Hydrocarbures saturés.*)

Les trois premiers termes de cette série, CH^4, C^2H^6 et C^3H^8, n'existent que sous une modification ; pour le carbure d'hydrogène C^4H^{10} la théorie fait prévoir deux isomères, comme nous avons montré plus haut ; à partir de l'hydrocarbure C^4H^{10}, le nombre des isomères possibles s'accroît d'une unité pour chaque atome de carbone ajouté à C^4. Ainsi C^5H^{12} aura trois isomères possibles, C^6H^{14} quatre, C^7H^{16} cinq, etc.

Le carbure d'hydrogène, dont les atomes de carbone forment une chaîne, a été nommé carbure normal ou primaire, en opposition avec les carbures, dans lesquels un atome de carbone échange 3 ou 4 atomicités avec 3 ou 4 autres atomes de carbone, et qui ont été désignés par les noms de carbures secondaires et tertiaires :



Pentane normal. Pentane secondaire. Pentane tertiaire.

ÉTAT NATUREL, PRÉPARATION. 1° Beaucoup d'hydrocarbures de cette série existent à l'état naturel. Le gaz CH^4 se dégage dans les ma-

rais, et MM. Cahours et Pelouze ont pu retirer des pétroles d'Amérique, au moyen de la distillation fractionnée, les composés

$$C^4H^{10},\ C^5H^{12},\ C^6H^{14},\ C^7H^{16},\ C^8H^{18},\ C^9H^{20},\ C^{10}H^{22},\ C^{11}H^{24},\ C^{12}H^{26},\ C^{13}H^{28},\ C^{14}H^{30}\ \text{et}\ C^{16}H^{34}.$$

De plus, il n'est pas douteux, d'après ces chimistes, que les parties du pétrole qui bouillent plus haut que le composé $C^{16}H^{34}$ ne renferment encore d'autres hydrocarbures homologues des précédents.

2° Le gaz des marais CH^4 a été obtenu synthétiquement par l'action simultanée du sulfure de carbone et de l'acide sulfhydrique sur le cuivre chauffé au rouge. Dans ce cas, le carbone et l'hydrogène, devenus libres, s'unissent à l'état naissant.

3° On prépare ces carbures d'hydrogène par synthèse directe en traitant par le sodium des composés qui dérivent des alcools correspondants, et qui représentent l'hydrocarbure cherché, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par de l'iode ; le métal s'empare de l'iode de deux molécules d'iodure et les deux radicaux se combinent, au moment où ils sont mis en liberté.

$$\begin{array}{c} CH^3I \\ CH^3I \end{array} + Na^2 = 2NaI + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

2 mol. d'iodure de méthyle. — Sodium. — Iodure de sodium. — Diméthyle identique avec l'éthane.

$$\begin{array}{c} CH^3I \\ CH^2I \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} + Na^2 = 2NaI + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

1 mol. d'iodure de méthyle et 1 mol. d'iodure de propyle. — Sodium. — Iodure de sodium. — Méthylpropyle ou butane primaire.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHI \\ | \\ CH^3 \end{array} + ICH^3 + Na^2 = 2NaI + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH - CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Iodure d'isopropyle. — Iodure de méthyle. — Sodium. — Iodure de sodium. — Méthylisopropyle ou butane secondaire.

4° Ces hydrocarbures prennent naissance lorsque les acides qui répondent, soit à la formule $C^{n+1}H^{2n+2}O^2$, soit à la formule

$C^{n+2}H^{2n+2}O^4$, sont soumis à des influences qui peuvent leur faire perdre de l'anhydride carbonique.

$$C^{n+1}H^{2n+2}O^2 = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

$$C^{n+2}H^{2n+2}O^4 = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + C^nH^{2n+2}$$

Généralement, on chauffe ces acides avec un excès d'alcali; il est toutefois important de noter qu'à la température où l'on est obligé d'opérer, l'anhydride carbonique exerce une action oxydante sur les hydrocarbures formés. Au lieu des corps saturés dont nous parlons, on obtient le plus souvent, par suite de cette réaction secondaire, des produits moins hydrogénés. On réussit toutefois très-bien à préparer, par ce procédé, le gaz des marais, au moyen de l'acide acétique, et les hydrures d'hexyle et d'octyle à l'aide des acides subérique et sébacique :

$$\underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{CK^2O^3} + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4}$$

$$\underset{\text{Subérate de potassium.}}{C^8H^{12}K^2O^4} + \underset{\text{Potasse.}}{2KHO} = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{Hexane.}}{C^6H^{14}}$$

$$\underset{\text{Sébate de potassium.}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + \underset{\text{Potasse.}}{2KHO} = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{2CK^2O^3} + \underset{\text{Octane.}}{C^8H^{18}}$$

5° On obtient les mêmes hydrocarbures en soumettant les iodures alcooliques à l'action simultanée du zinc et de l'eau. Cette opération doit se faire dans des tubes scellés à la lampe, elle exige une température de 200° environ :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2C^2H^5I} + \underset{\text{Zinc.}}{2Zn} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Iodure de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Éthane.}}{2C^2H^6}$$

Au lieu de chauffer ensemble les iodures des radicaux hydrocarbonés, l'eau et le zinc, on peut préparer d'abord une combinaison de ces radicaux avec le zinc (voy. Composés organo-métalliques) et décomposer cette combinaison par l'eau.

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Éthane}}{2C^2H^6}$$

On peut aussi décomposer le composé organo-métallique du mercure par l'acide sulfurique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Hg + SO^4H^2 = SO^4Hg + 2C^2H^6$$

Mercuréthyle. Acide sulfurique. Sulfate mercurique. Éthane.

6° On prépare encore ces hydrogènes carbonés à l'aide d'autres hydrogènes carbonés renfermant 2 atomes d'hydrogène de moins qu'eux, et dont beaucoup ont été obtenus par synthèse directe à l'aide des éléments.

Pour obtenir les carbures d'hydrogène C^nH^{2n+2} au moyen des carbures C^nH^{2n}, on combine ces derniers au brome. Le composé formé $C^nH^{2n}Br^2$ étant chauffé à 275° avec un mélange d'iodure de potassium, d'eau et de cuivre, se décompose. L'hydrocarbure C^nH^{2n} se régénère en partie, et en partie il se transforme en hydrocarbure C^nH^{2n+2}.

7° Ces hydrocarbures prennent naissance lorsqu'on chauffe à 275° un composé organique quelconque renfermant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux, avec un grand excès d'acide iodhydrique concentré (Berthelot).

$$C^4H^8O^2 + 6HI = C^4H^{10} + 2H^2O + 3I^2$$

Acide butyrique. Acide iodhydrique. Butane. Eau. Iode.

8° Plusieurs de ces hydrocarbures ont été obtenus par l'action de la chaleur rouge sur les butyrates et les acétates.

9° Ces corps prennent naissance pendant la distillation sèche du boghead, du cannel-coal et des matières grasses.

10° En distillant l'alcool amylique avec le chlorure de zinc, M. Wurtz a obtenu l'hydrure d'amyle C^5H^{12} et plusieurs de ses homologues. Il se forme en même temps dans cette réaction des hydrocarbures appartenant à la série C^nH^{2n}, et d'autres hydrocarbures moins hydrogénés encore, mais imparfaitement étudiés.

11° M. Schutzenberger a montré que l'hydrocarbure C^2H^6 se produit mêlé d'anhydride carbonique lorsqu'on fait agir l'anhydride acétique à chaud sur le bioxyde de baryum.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right) + BaO^2 = Ba''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right. + 2CO^2 + C^2H^6$$

Anhydride acétique. Bioxyde de baryum. Acétate de baryum. Anhydride carbonique. Éthane

Propriétés. 1° Tous ces carbures d'hydrogène sont saturés, ce qui signifie qu'aucun d'eux ne peut s'unir ni au chlore, ni au brome, ni aux radicaux monatomiques en général.

2° Soumis à l'influence du brome ou du chlore, ces hydrocarbures peuvent échanger leur hydrogène contre ces métalloïdes. Ceux des composés ainsi formés qui renferment un seul atome de chlore ou de brome sont susceptibles d'échanger cet atome de chlore ou de brome contre le résidu OH ; il se produit alors un alcool. Nous verrons, au sujet des alcools, comment on peut produire cette substitution.

3° Les produits trichlorés paraissent se décomposer avec formation d'un acide monobasique répondant à la formule $C^nH^{2n}O^2$ sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse. Au moins a-t-on constaté que, dans ces conditions, le gaz des marais trichloré (chloroforme) $CHCl^3$ se transforme en acide formique, et l'éthane trichloré en acide acétique.

$$\underset{\text{Hydrocarbure trichloré}}{C^nH^{2n-1}Cl^3} + \underset{\text{Potasse.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sel potassique.}}{C^nH^{2n-1}KO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

4° L'acide azotique attaque les termes supérieurs de cette série avec production de dérivés dans lesquels l'hydrogène de l'hydrocarbure est partiellement remplacé par le groupe AzO^2. Ainsi, avec l'octane C^8H^{18} on obtient le composé $C^8H^{17}(AzO^2)$. Les termes inférieurs de la série ne subissent aucune action de la part de l'acide azotique. Mais indirectement on a obtenu des dérivés de ces corps où l'hydrogène est remplacé par le radical AzO^2. On désigne ces composés sous le nom de dérivés nitrés, et la substitution qui leur donne naissance est dite substitution nitrée.

Nomenclature. — Diverses nomenclatures ont été proposées pour ceux de ces hydrocarbures actuellement connus ; d'abord on les a supposés constitués par l'union d'un radical monatomique avec l'hydrogène et on les a nommés hydrures de ces radicaux.

C'est ainsi que le gaz des marais CH^4 a reçu la formule CH^3,H et a été désigné sous le nom d'hydrure de méthyle, que le gaz C^2H^6 a reçu la formule C^2H^5,H et a été nommé hydrure d'éthyle... etc.

Plus tard, M. Berthelot a proposé de tirer leurs noms de l'acide monobasique que l'on peut en faire dériver. Le gaz des marais est alors devenu le *formène;* l'hydrure d'éthyle, l'*acétène*, et ainsi de suite.

MM. Cahours et Pelouze, appliquant à ces corps une nomenclature analogue à celle qu'adopta Gerhardt pour les radicaux monatomiques hydrocarbonés qu'on en dérive, ont proposé de déduire leur nom du nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment. Le gaz des marais devient alors le *protylène*, l'hydrure d'éthyle le *deutylène*... etc.

Nous ferons remarquer que la terminaison *ène* est employée par la plupart des chimistes pour désigner les hydrocarbures diatomiques, et qu'à partir du sixième terme C^6H^{14}, les mots hexylène, heptylène C^7H^{16}, etc., sont identiques avec les noms des hydrocarbures diatomiques C^6H^{12}, C^7H^{14}, etc.

Enfin M. Hofmann a proposé une nomenclature des hydrocarbures saturés, dont nous avons déjà parlé plus haut.

Nous donnons ci-dessous les formules de ceux de ces hydrocarbures qui sont connus, avec les noms qui leur correspondent :

	NOMS DE GERHARDT.	NOMS DE BERTHELOT.	NOMS DE HOFMANN.
$C\ H^4$.	hydrure de méthyle.	formène. . . .	méthane.
$C^2\ H^6$.	hydrure d'éthyle.	acétène. . . .	éthane.
$C^3\ H^8$.	hydrure de propyle.	propionène . .	propane.
$C^4\ H^{10}$.	hydrure de butyle.	butyrène. . . .	butane.
$C^5\ H^{12}$.	hydrure d'amyle.	valérène. . . .	pentane.
$C^6\ H^{14}$.	hydrure d'hexyle	caproène. . . .	hexane.
$C^7\ H^{16}$.	hydrure d'heptyle	œnanthylène. .	heptane.
$C^8\ H^{18}$.	hydrure d'octyle.	caprylène. . .	octane.
$C^9\ H^{20}$.	hydrure de nonyle	pélargonène . .	nonane.
$C^{10}H^{22}$.	hydrure de décyle.		décane.
$C^{11}H^{24}$.	hydrure d'undécyle.	rutène.	undécane.
$C^{12}H^{26}$.	hydrure de bidécyle.	laurène	dodécane.
$C^{13}H^{28}$.	hydrure de tridécyle.	cocinène. . . .	tridécane.
$C^{14}H^{30}$.	hydrure de tétradécyle. . .	myrystène. . .	tétradécane.
$C^{15}H^{32}$.	hydrure de pentadécyle. . .	benène.	pentadécane.
$C^{16}H^{34}$.	hydrure d'hexadécyle.	palmitène. . .	hexadécane.

Les noms de Hofmann nous paraissent excellents, et nous nous en servirons de préférence.

ÉTUDE DES HYDROCARBURES C^nH^{2n+2} LES PLUS IMPORTANTS.

Méthane (*gaz des marais, hydrure de méthyle*) CH^4. Il se produit naturellement dans le fond des marais par la putréfaction des matières organiques. En remuant le fond des eaux stagnantes, on voit se dégager des bulles qui sont un mélange de ce gaz, d'azote, d'anhydride carbonique, et quelquefois d'acide sulfhydrique.

Le gaz des marais se rencontre malheureusement aussi dans les mines de houille, où il se mélange avec l'air, et produit un gaz détonant, connu sous le nom de *feu grisou* ou de *feu terrou*. L'explosion a lieu lorsque les mineurs arrivent avec une lampe allumée au milieu du gaz inflammable. Pour éviter cet accident, Davy a eu l'idée d'entourer la lampe des mineurs d'une cage en toile métallique. Cette toile refroidit assez la flamme due à l'explosion, pour que celle-ci se produise seulement dans l'intérieur de la cage et ne se propage pas au dehors. Comme l'explosion interne éteint ces lampes, on fixe sur leur mèche plusieurs fils de platine. Ces fils restent incandescents pendant tout le temps que le mineur se trouve dans l'atmosphère inflammable, et répandent assez de lueurs pour lui permettre de se diriger dans l'obscurité. Les lampes de Davy éclairant moins que les autres à cause de l'enveloppe en toile métallique, on y adapte des réflecteurs en étain placés derrière la flamme. Le grisou ne renferme généralement ni gaz oléfiant C^2H^4, ni oxyde de carbone. Il paraît devoir son origine à une putréfaction opérée par l'eau.

Le gaz des marais sort aussi de terre dans beaucoup de localités. On connaît des sources de ce gaz qui brûlent depuis les temps les plus reculés. De ce nombre sont celles du mont Chimère, sur les côtes de l'Asie Mineure. Les volcans de boue, que l'on rencontre dans un grand nombre de lieux, sont des espèces d'éruptions boueuses, causées par ce gaz qui se dégage en traversant des couches d'argile imprégnée d'eau salée et de matières bitumineuses.

Le gaz des marais se produit en même temps que d'autres carbures d'hydrogène lorsqu'on chauffe au rouge les substances organiques d'une constitution même très-simple. M. Berthelot a pu l'obtenir en faisant passer des vapeurs d'acide formique CH^2O^2 à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge.

M. Dumas a fait connaître un procédé qui permet d'obtenir ce gaz presque pur, et qui consiste à chauffer dans une cornue un mélange de deux parties d'acétate de sodium cristallisé, de deux parties d'hydrate potassique et de trois parties de chaux vive pulvérisée. La chaux a pour but de rendre moins intense l'action de la potasse sur le verre de la cornue, qui sans cela serait immanquablement percée. La réaction est la suivante (*voy.* 4e procédé général) :

$$\underset{\text{Acétate de sodium.}}{C^2H^3NaO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Carbonate de potassium et de sodium.}}{CNaKO^3} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4}$$

Le procédé de M. Dumas est au fond un procédé analytique ; mais il est devenu synthétique depuis que M. Kolbe a obtenu l'acide trichloracétique au moyen des éléments, et M. Melsens, l'acide acétique à l'aide de l'acide trichloracétique.

M. Melsens a encore réussi à préparer le gaz des marais en soumettant le chlorure de carbone, CCl^4, que M. Kolbe obtient synthétiquement, à l'action de l'hydrogène naissant, développé au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium.

$$\underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{CCl^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4}$$

M. Berthelot a obtenu ce gaz en faisant passer un mélange d'acide sulfhydrique et de vapeurs de sulfure de carbone sur du cuivre chauffé au rouge. Le cuivre s'empare du soufre, tandis que le charbon et l'hydrogène, à l'état naissant, réagissent l'un sur l'autre et se combinent. Cette réaction est très-compliquée ; elle donne naissance non-seulement au gaz des marais, mais encore à beaucoup d'autres corps.

Enfin, si l'on veut avoir du gaz des marais absolument pur, il faut décomposer le zinc-méthyle par l'eau (*voy.* 5e procédé général).

$$\underset{\text{Zinc-méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Gaz des marais.}}{2CH^4}$$

Le gaz des marais est incolore, il n'a ni odeur ni saveur, il n'exerce aucune action sur les papiers réactifs, et exige pour se dissoudre 18,36 fois son volume d'eau à 0° ; son pouvoir réfringent est 1,504, et sa densité 0,5576.

Le gaz des marais n'entretient pas la respiration, mais n'est pas toxique. S'il est mêlé d'une suffisante quantité d'oxygène, on peut en effet le respirer sans danger.

Lorsqu'on dirige ce gaz à travers un tube chauffé au rouge, il double de volume en se convertissant en hydrogène, en même temps que du charbon se dépose. Un grand nombre d'étincelles électriques donnent lieu au même résultat.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} = \underset{\text{Charbon.}}{C} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)}$$

Dans cette réaction, il se produit, en outre, toujours un peu de matières huileuses.

Le gaz des marais brûle facilement avec une flamme peu éclairante. Mêlé à l'air ou à l'oxygène, il détone par l'approche d'un corps en ignition.

Le chlore agit d'une manière très-différente sur le gaz des marais, selon les conditions de l'expérience. Fait-on un mélange de quatre volumes de chlore et de deux volumes de gaz de marais, aucune réaction ne se manifeste dans l'obscurité, mais sous l'influence de l'étincelle électrique ou de la lumière solaire une violente explosion a lieu ; du charbon se dépose, et de l'acide chlorhydrique prend naissance.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Carbone.}}{C}$$

Fait-on, au contraire, un mélange d'un volume, de méthane, d'un volume d'anhydride carbonique et d'un excès de chlore, il se produit un liquide qui renferme du chloroforme et du perchlorure de carbone.

$$\underset{\text{Méthane.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3}$$

$$\underset{\text{Méthane.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{4\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{CCl^4}$$

Enfin, fait-on réagir le chlore sur un excès de gaz des marais, il se forme du chlorure de méthyle.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl}$$

Ce dernier corps, soumis à l'action de l'acétate d'argent par M. Berthelot, a échangé son chlore contre de l'oxacétyle, et a fourni

ainsi de l'acétate de méthyle d'où l'on a pu retirer de l'alcool méthylique par la saponification.

$$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{AgCl} + \underset{\text{Acétate de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Acétate de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate potassique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool. méthylique.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Sous l'influence simultanée de l'humidité, du chlore et de la lumière solaire, le gaz des marais se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique, et de l'anhydride carbonique ou de l'oxyde de carbone.

$$\underset{\text{Gaz des marais.}}{CH^4} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Chlore.}}{4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{8\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

Le brome attaque difficilement ce gaz.

L'acide azotique concentré, mélangé même avec de l'acide sulfurique, est sans action sur le gaz des marais. Il en est de même du chlorure de soufre, du perchlorure de phosphore et du chlorure d'antimoine chauffés.

Éthane (*Hydrure d'éthyle*) $\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix}$. C'est un corps gazeux qui se comporte vis-à-vis des réactifs comme le méthane. Il ne présente de l'intérêt que parce qu'il est identique avec le diméthyle, comme M. Schorlemmer l'a montré en le convertissant par le chlore en chlorure d'éthyle et celui-ci en alcool éthylique.

Pentanes isomériques. On connaît les trois isomères prévus par la théorie.

1° *Pentane primaire* (ou normal) $CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3$. On n'a pas encore obtenu cet hydrocarbure par synthèse ; il existe tout formé dans les pétroles d'Amérique.

Il constitue un liquide incolore bouillant à 38°, qui présente vis-à-vis des réactifs la même indifférence que le méthane et l'éthane.

2° *Pentane secondaire* $\begin{matrix}H^3C\\H^3C\end{matrix}\!>\!CH - CH^2 - CH^3$. Cet hydrocarbure se produit par la réaction de l'iodure d'amyle correspondant à

l'alcool amylique de fermentation, sur le zinc et l'eau (*voy.* 5° procédé général) à une température de 140° environ.

$$\underset{\text{Iodure d'amyle.}}{2C^5H^{11}I} + \underset{\text{Zinc.}}{2Zn} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Iodure de zinc.}}{Zn''I^2} + \underset{\text{Hydrure d'amyle ou pentane.}}{2C^5H^{12}}$$

Au lieu de faire agir simultanément l'eau et le zinc sur l'iodure d'amyle, on peut décomposer par l'eau le zinc-amyle $Zn''(C^5H^{11})^2$.

$$\underset{\text{Zinc-amyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Pentane.}}{2C^5H^{12}}$$

Le pentane prend encore naissance en même temps que l'amylène, lorsqu'on décompose l'alcool amylique de fermentation par le chlorure de zinc. Comme la déshydratation de l'alcool amylique ne devrait donner que de l'amylène ou des homologues supérieurs de ce corps, la production de l'hydrure d'amyle est nécessairement liée à celle d'hydrocarbures moins hydrogénés que l'amylène (Wurtz). Pour avoir l'hydrure d'amyle pur, on recueille le produit qui passe de 30° à 40°, on le traite par le brome qui s'empare de l'amylène et l'on distille de nouveau. L'hydrure d'amyle, qui bout à 30°, se sépare alors facilement du bromure d'amylène qui bout à 175°.

C'est un liquide incolore et transparent, fort mobile et d'une odeur agréable et éthérée; il a une densité de 0,6385 à 14°,2, ce qui en fait le plus léger des liquides connus. Il bout à + 30°, et ne se solidifie pas à — 24°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,382.

Le pentane n'est pas miscible à l'eau, mais il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Le pentane brûle avec une flamme fort éclairante, mais fuligineuse; sa vapeur brûle sans fumée.

L'acide sulfurique concentré est sans action sur ce corps, il en est de même de l'acide azotique fumant, et d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Le chlore se substitue à l'hydrogène de l'hydrure d'amyle; le dérivé monochloré paraît identique au chlorure d'amyle, au moins fournit-il de l'alcool amylique, lorsqu'on le soumet à l'action de l'acétate d'argent, et qu'on saponifie par les alcalis le produit de cette réaction.

3° *Pentane tertiaire* $H^3C - \overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}} - CH^3$. Cet hydrocarbure, très-intéressant par sa constitution, se produit dans l'action du zinc-méthyle sur l'iodure du triméthylcarbinol (iodure de butyle tertiaire).

$$\underset{\text{Iodure de triméthylcarbinol.}}{2C(CH^3)^3I} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{Zn(CH^3)^2} = \underset{\text{Iodure de zinc.}}{ZnI^2} + \underset{\text{Pentane tertiaire.}}{2C(CH^3)^4}$$

Le pentane tertiaire se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant à + 9°,5, qui se prend à — 20° en masse cristallisée.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n}. (*Oléfines.*) Comme nous avons vu plus haut, on peut dériver facilement les corps de cette série des hydrocarbures C^nH^{2n+2} en enlevant à ces derniers simplement deux atomes d'hydrogène ; cette soustraction d'hydrogène pouvant se faire aux différents atomes de carbone de la molécule, il en résulte que le nombre d'isomères théoriquement possibles est ici très-considérable ; le second terme C^2H^4 peut déjà exister sous deux modifications isomères, le troisième C^3H^6 sous quatre modifications, le quatrième C^4H^8 sous neuf modifications, etc.

Tous ces hydrocarbures prévus par la théorie existent-ils ou peuvent-ils exister à l'état de liberté ? Nous ne le croyons pas, et il est très-probable qu'on n'obtiendra que ceux à l'état libre, qui peuvent se saturer, c'est-à-dire chez lesquels les deux atomes de carbone qui ont des affinités libres sont voisins et échangent alors deux atomicités chacun, ou dans le cas où les atomes peuvent constituer une chaîne fermée.

Ainsi des quatre hydrocarbures C^3H^6 :

$$\underset{\text{I}}{\begin{array}{c} =CH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}} \qquad \underset{\text{II}}{\begin{array}{c} -CH^2 \\ | \\ -CH \\ | \\ CH^3 \end{array}} \qquad \underset{\text{III}}{\begin{array}{c} -CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ -CH^2 \end{array}} \qquad \underset{\text{IV}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ =C \\ | \\ CH^3 \end{array}}$$

le premier et le quatrième n'existeront pas à l'état de liberté, tandis que le second et le troisième pourront être isolés ; ils auront alors pour formule

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad H^2C \left\langle \begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array} \right.$$

Si l'on ne connaît pas les hydrocarbures à l'état libre, on connaît pourtant leurs combinaisons avec le brome, le chlore, etc. ; mais lorsqu'on traite ces composés par le sodium, l'hydrocarbure se détruit complétement au moment où il est mis en liberté ; il y a presque toujours formation d'hydrocarbures moins riches en hydrogène, et d'une certaine quantité d'un isomère de l'hydrocarbure.

On a constaté d'intéressantes relations dans les points d'ébullition des bibromures, bichlorures, etc., de ces carbures ; celui du carbure III possède le point d'ébullition le plus élevé, viennent ensuite II et IV ; le bromure du carbure I n'est pas encore connu ; son point d'ébullition serait très-probablement intermédiaire entre II et IV

CH^2Br	CH^2Br	$CHBr^2$	CH^3
|	|	|	|
CH^2	$CHBr$	CH^2	CBr^2
|	|	|	|
CH^2Br	CH^3	CH^3	CH^3
Bout à 162°.	Bout à 143°.	Inconnu.	Bout à 115°.

Des relations analogues existent pour les points d'ébullition des dérivés des homologues supérieurs.

Préparation. 1° Les hydrocarbures C^nH^{2n} peuvent être préparés par la réaction des corps avides d'humidité sur les alcools qui en diffèrent par une molécule d'eau.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

On se sert généralement, pour exécuter cette opération, de l'acide sulfurique concentré ou du chlorure de zinc.

M. Wurtz a constaté que lorsqu'on traite l'alcool amylique $C^5H^{12}O$ par le chlorure de zinc, il se forme, outre l'amylène C^5H^{10}, qui lui correspond, un grand nombre d'homologues supérieurs de ce corps. Nous avons vu que l'on obtient aussi, dans cette réaction, l'hydrure d'amyle C^5H^{12} et ses homologues, en même temps que des hydrocarbures moins hydrogénés que ceux qui répondent à la formule C^nH^{2n}. Ceux-ci ne sont pas connus en détail. Chose singulière, un tel phénomène ne s'observe plus avec l'alcool octylique $C^8H^{18}O$, qui, bien plus compliqué que l'alcool amylique, se dédouble beaucoup plus régulièrement que ce dernier, en donnant de l'eau et de l'octylène C^8H^{16}.

2° Ces hydrocarbures prennent naissance lorsqu'on chauffe au

rouge les acétates et les butyrates. On les isole des produits auxquels ils sont mélangés en les combinant au brome, et on les sépare ensuite de leurs bromures en chauffant ceux-ci à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium. M. Berthelot, à qui est due la connaissance de cette réaction, a pu obtenir de la sorte l'éthylène, C^2H^4; le propylène, C^3H^6; le butylène, C^4H^8 et l'amylène, C^5H^{10}.

3° Ces composés prennent encore naissance par l'action d'un mélange de sulfure de carbone en vapeurs et d'hydrogène sulfuré sur le cuivre chauffé au rouge.

4° On peut produire quelques-uns de ces hydrocarbures en faisant réagir l'iodure d'allyle ou l'éthylène bromé sur les composés organo-métalliques du zinc (Wurtz).

$$2\left(\begin{matrix}C^3H^5\\ I\end{matrix}\right\}) + \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ Zn''\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\right\} + 2C^5H^{10}$$

Iodure d'allyle. — Éthylure de zinc. — Iodure de zinc. — Amylène.

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\ Br\end{matrix}\right\}) + \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ Zn\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Zn\\ Br^2\end{matrix}\right\} + 2C^4H^8$$

Éthylène bromé. — Éthylure de zinc. — Bromure de zinc. — Butylène.

5° En faisant agir l'acide iodhydrique sur la mannite, on a obtenu un corps iodé (iodhydrate d'hexylène) répondant à la formule $C^6H^{12}HI$. Ce corps, traité par l'oxyde d'argent, fournit de l'hexylène.

$$2C^6H^{12}HI + Ag^2O = 2AgI + H^2O + 2C^6H^{12}$$

Iodhydrate d'hexylène. — Oxyde d'argent. — Iodure d'argent. — Eau. — Hexylène.

Par un procédé identique, on a pu se procurer le butylène C^4H^8 en partant de l'érythrite au lieu de partir de la mannite.

6° On obtient ces corps en faisant passer les chlorures des alcools correspondants sur de la chaux chauffée au rouge sombre.

$$2C^5H^{11}Cl + CaO = Ca''Cl^2 + H^2O + 2C^5H^{10}$$

Chlorure d'amyle. — Chaux. — Chlorure de calcium. — Eau. — Amylène.

7° M. Berthelot a obtenu le propylène C^3H^6 en faisant passer un mélange de gaz des marais et d'oxyde de carbone dans un tube chauffé au rouge.

$$CO + 2CH^4 = C^3H^6 + H^2O$$

Oxyde de carbone. — Gaz des marais. — Propylène. — Eau.

8° Le même propylène a été préparé par MM. Alexeïeff et Beilstein, au moyen du chloroforme et du zinc-éthyle.

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{2CHCl^3} + \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{3(C^2H^5)^2Zn''} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{3ZnCl^2} + \underset{\text{Propylène.}}{4C^3H^6} + \underset{\text{Méthane.}}{2CH^4}$$

9° Les composés connus sous le nom d'hydrates d'ammoniums quaternaires, qui résultent de la substitution de quatre atomes d'un radical d'alcool aux quatre atomes d'hydrogène de l'oxyde d'ammonium, se dédoublent, par la distillation, en une ammoniaque tertiaire et en un hydrocarbure C^nH^{2n}.

$$\underset{\text{Hydrate de tétréthylammonium.}}{\left.\begin{matrix}Az(C^2H^5)^4\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Triéthylamine.}}{Az(C^2H^5)^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

Lorsque plusieurs radicaux différents sont substitués à l'hydrogène de l'ammonium, c'est toujours le moins riche en carbone qui s'élimine à l'état d'hydrogène carboné C^nH^{2n}.

Exceptionnellement, l'hydrate de tétraméthyl ammonium, au lieu de donner le méthylène par la distillation, fournit l'alcool méthylique et la triméthylamine ; cela tient à ce que le méthylène ne peut pas exister à l'état libre.

$$\underset{\text{Hydrate de tétraméthyl ammonium.}}{\left.\begin{matrix}Az(CH^3)^4\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Triméthylamine.}}{Az(CH^3)^3} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Propriétés. 1° Les carbures d'hydrogène de cette série font fonction de radicaux diatomiques. Ils s'unissent directement au chlore, au brome ou à l'iode, et donnent des composés qui répondent aux formules $C^nH^{2n}Cl^2$, $C^nH^{2n}Br^2$, $C^nH^{2n}I^2$. On explique cette réaction en admettant que la double liaison qui unit deux atomes de carbone voisins se défait sous l'influence du métalloïde, et les atomicités des deux atomes de carbone se neutralisent par la fixation de deux atomes du corps halogène.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Bibromure d'éthylène.}}{\begin{matrix}CH^2Br\\|\\CH^2Br\end{matrix}}$$

Les composés chlorés, bromés ou iodés, soumis à l'action d'une

solution alcoolique de potasse, perdent un atome d'hydrogène et un atome de leur métalloïde halogène, en même temps qu'il se produit un sel haloïde de potassium et de l'eau.

$$\begin{array}{c} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array} + \left.\begin{array}{r} K \\ H \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{r} K \\ Br \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CHBr \end{array}$$

Bromure d'éthylène. — Potasse. — Bromure de potassium. — Eau. — Éthylène bromé.

L'hydrocarbure chloré, bromé ou iodé ainsi produit, peut à son tour fixer Cl^2, Br^2 ou I^2 ; puis on peut enlever à ce nouveau produit une molécule d'acide chlorhydrique bromhydrique ou iodhydrique au moyen de la potasse alcoolique. Le corps qui prend naissance est encore capable de fixer Br^2, Cl^2 ou I^2, puis de perdre, HBr, HCl ou HI ; et l'on arrive, par une succession de réactions identiques, à obtenir des composés qui représentent l'hydrocarbure primitif dont tout l'hydrogène est remplacé par du chlore ou ses congénères, et les dichlorures, dibromures et diiodures de ces derniers corps.

Prenons l'éthylène comme exemple, on peut en dériver les deux groupes de composés bromés suivants :

Éthylène.	C^2H^4. .	Bromure d'éthylène.	$C^2H^4Br^2$
Éthylène bromé. . .	C^2H^3Br.	Bromure d'éthylène bromé. . .	C^2H^3Br,Br^2
Éthylène bibromé. .	$C^2H^2Br^2$	Bromure d'éthylène bibromé .	$C^2H^2Br^2,Br^2$
Éthylène tribromé. .	C^2HBr^3.	Bromure d'éthylène tribromé. .	C^2HBr^3,Br^2
Éthylène perbromé.	C^2Br^4. .	Bromure d'éthylène perbromé.	C^2Br^4,Br^2

Avec les homologues de l'éthylène, on obtiendrait deux groupes de dérivés analogues.

L'hydrocarbure monochloré ou monobromé peut, d'autre part, perdre l'atome de chlore ou de brome qu'il renferme, à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et donner naissance à un carbure d'hydrogène d'une autre série. Cette réaction se produit de 130° à 150°, sous l'influence de la potasse alcoolique ou mieux de l'éthylate de sodium.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CHBr \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ Na \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{r} Na \\ Br \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CH \\ ||| \\ CH \end{array}$$

Éthylène bromé. — Éthylate de sodium. — Bromure de sodium. — Alcool. — Acétylène.

Le bromure d'éthylène et ses homologues, traités par l'acétate d'argent ou l'acétate de potassium, perdent leur brome et donnent naissance à des corps qui résultent du remplacement de

chaque atome de brome par le résidu halogénique des acétates $C^2H^3O^2$. Nous verrons plus loin (alcools diatomiques) comment on doit interpréter la formation de ces produits.

Enfin, les bromures $C^nH^{2n}Br^2$, chauffés à 275° avec un mélange d'iodure de potassium, de cuivre et d'eau, perdent leur brome et régénèrent l'hydrogène carboné qui se trouvait dans le bromure. Il se produit aussi dans cette réaction une certaine quantité du carbure saturé correspondant C^nH^{2n+2}. Ainsi le bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ donne un mélange d'éthylène C^2H^4 et d'éthane C^2H^6.

2° Les hydrogènes carbonés C^nH^{2n} sont susceptibles de s'unir à l'acide sulfurique concentré sous l'influence d'une agitation plus ou moins prolongée.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4n}} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}$$

Le produit distillé avec de l'eau donne naissance à de l'acide sulfurique régénéré et à un corps qui est un alcool ou dans la plupart des cas un alcool secondaire.

3° Avec l'acide de Nordhausen, ils donnent des acides sulfo-conjugués isomères des précédents, que l'eau bouillante ne décompose pas avec formation d'un alcool.

4° Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique se combinent à ces carbures d'hydrogène. Soumis à l'action de l'oxyde d'argent en présence de l'eau, les composés ainsi formés donnent lieu à deux réactions simultanées. Une portion du corps perd son métalloïde halogène, qui est remplacé par le groupe HO, et il se forme un alcool ou plus généralement un alcool secondaire ; une autre portion perd de l'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique et reproduit l'hydrocarbure générateur.

$$1^\circ\quad \underset{\text{Iodhydrate de propylène.}}{2C^3H^6,HI} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Iodure d'argent.}}{2AgI} + \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{2C^3H^8O}$$

$$2^\circ\quad \underset{\text{Iodhydrate de propylène.}}{2C^3H^6,HI} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} = \underset{\text{Iodure d'argent.}}{2AgI} + \underset{\text{Propylène.}}{2C^3H^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

5° L'acide hypochloreux se combine directement à ces hydrocarbures, et donne une monochlorhydrine du glycol qui leur correspond.

$$\underset{\text{Octylène.}}{C^8H^{16}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorhydrine octylénique.}}{C^8H^{16}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.}$$

6° Le chlorure de soufre SCl^2 s'unit aussi directement aux carbures d'hydrogène de la série C^nH^{2n}, en donnant naissance à des composés à la fois chlorés et sulfurés.

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Chlorure de soufre.}}{Cl^2S} = \underset{\text{Nouveau corps.}}{C^5H^{10}Cl^2S}$$

7° Le chlorure platineux fixe directement les hydrocarbures C^nH^{2n} et fournit des combinaisons cristallisées.

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + \underset{\text{Chlorure platineux.}}{PtCl^2} = \underset{\text{Nouveau corps.}}{C^3H^6PtCl^2}$$

Nomenclature. Ceux de ces hydrocarbures qui sont connus, sont rangés dans le tableau suivant avec leur nom en regard.

Éthylène	C^2H^4
Propylène	C^3H^6
Butylènes (trois isomères)	C^4H^8
Amylènes (deux isomères)	C^5H^{10}
Hexylènes (deux isomères)	C^6H^{12}
Heptylène	C^7H^{14}
Octylène	C^8H^{16}
Nonylène	C^9H^{18}
Décylène	$C^{10}H^{20}$
Undécylène	$C^{11}H^{22}$
⋮	⋮
Cétène	$C^{16}H^{32}$
⋮	⋮
Cérotène (paraffine)	$C^{27}H^{54}$
⋮	⋮
Mélène	$C^{30}H^{60}$

ÉTUDE DES HYDROCARBURES C^nH^{2n} LES PLUS IMPORTANTS.

La théorie fait prévoir deux hydrocarbures C^2H^4, l'*éthylène* $\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH^2\end{matrix}$ et

'*éthylidène* $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ =CH \end{matrix}$. Le second n'existe pas à l'état libre, mais on connaît de nombreux dérivés qui lui correspondent.

Éthylène ou **gaz oléfiant** $C^2H^4 = \begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}$. Ce gaz se produit en même temps que le gaz des marais et d'autres corps lorsqu'on distille à sec les substances organiques. Il se produit aussi lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique et du sulfure de carbone sur du cuivre chauffé au rouge.

On a obtenu synthétiquement ce corps, en faisant agir sur l'acétylure cuivreux l'hydrogène naissant, dégagé par l'action réciproque du zinc et de l'ammoniaque à 40°.

$$\underset{\text{Acétylure cuivreux.}}{\left.\begin{matrix}(C^2HCu^{2''})' \\ (C^2HCu^{2''})'\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Éthylène.}}{2C^2H^4} + \underset{\text{Cuivre.}}{4Cu} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

L'acétylène pouvant être préparé par la combinaison directe du carbone et de l'hydrogène sous l'influence d'un fort courant, cette synthèse est une synthèse directe.

La manière la plus rapide et la plus commode de préparer l'éthylène pur consiste à chauffer légèrement l'alcool avec 5 ou 6 fois son poids d'acide sulfurique ou avec du chlorure de zinc. On doit laver le gaz dans de la potasse pour arrêter les vapeurs acides qu'il pourrait entraîner, et dans de l'acide sulfurique concentré pour fixer les vapeurs d'alcool et d'éther. Comme la masse se boursoufle beaucoup, il est indispensable d'opérer dans un grand ballon. Il est bon, dans cette opération, de mettre, au fond du ballon, du sable préalablement lavé avec de l'acide sulfurique.

La réaction finale est une déshydratation de l'alcool.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} = \underset{\text{Éthylène.}}{\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O}$$

Il est probable, toutefois, qu'il se forme d'abord un composé contenant les éléments de l'alcool et de l'acide sulfurique, lequel est détruit par la chaleur et donne alors le gaz oléfiant. Dans le cas du chlorure de zinc, le sel paraît agir seulement comme déshydratant.

On peut, dans la préparation de l'éthylène, substituer aux mé-

langes précédents un mélange de 4 parties d'anhydride borique pulvérisé et d'une partie d'alcool, mais ce procédé est moins commode.

Le gaz oléfiant est incolore, insipide et d'une odeur éthérée. Sa densité est de 0,9784. Il se liquéfie par l'action simultanée d'une forte pression et d'un froid de — 110° produit par un mélange d'éther et d'anhydride carbonique solide; on n'est pas parvenu à le solidifier. Liquide, l'éthylène est limpide et ne bout pas encore à — 110°. Le gaz oléfiant ne peut être respiré ; il est très-peu soluble dans l'eau, mais l'alcool et l'éther le dissolvent davantage.

L'acide sulfurique de Nordhausen l'absorbe au bout de quelque temps. L'acide sulfurique ordinaire concentré l'absorbe aussi lorsqu'on aide la réaction par une agitation continue. Il se forme, dans ce dernier cas, de l'acide éthylsulfurique qui donne de l'alcool lorsqu'on le distille avec l'eau.

1° $$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide éthyl-sulfurique.}}{SO^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}$$

2° $$\underset{\text{Acide éthyl-sulfurique.}}{SO^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Il est inflammable et brûle avec une flamme fort éclairante. Mêlé d'oxygène ou d'air, il détone soit par l'étincelle électrique, soit par l'approche d'un corps enflammé.

Le chlorure de soufre SCl^2 se combine avez le gaz oléfiant, et donne un composé qui répond à la formule C^2H^4,SCl^2.

Le gaz oléfiant se combine aussi aux hydracides en formant des éthers simples de l'alcool ordinaire.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}}$$

Traité par l'acide hypochloreux, il donne la monochlorhydrine du glycol.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Avec le chlore, le brome et l'iode, il donne les composés $C^2H^4Cl^2$, $C^2H^4Br^2$, $C^2H^4I^2$. Le chlorure d'éthylène a reçu le nom de liqueur

des Hollandais. Relativement à la manière dont ces divers composés se comportent avec les alcalis, nous renvoyons à ce que nous avons dit aux propriétés générales.

Sous l'influence de l'action oxydante du permanganate de potassium, l'éthylène fournit de l'acide oxalique.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{5O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4}$$

Éthylidène $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ =CH \end{matrix}$. On connaît le chlorure $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}$, le bromure $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHBr^2 \end{matrix}$ etc., qu'on prépare en traitant l'aldéhyde par le perchlorure ou le perbromure de phosphore.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHO \end{matrix}} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} + \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}}$$

On obtient le même chlorure en soumettant le chlorure d'éthyle à l'action du chlore.

$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure d'éthylidène.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{matrix}}$$

Pendant longtemps on avait considéré le corps qui se forme dans cette réaction, le chlorure d'éthyle chloré, comme différent du chlorure d'éthylidène, mais de nouvelles recherches très-précises ont montré la parfaite identité des deux composés.

Lorsqu'on essaye d'isoler l'éthylidène en chauffant le chlorure avec du sodium vers 200°, ce carbure se détruit complétement, et l'on obtient de l'hydrogène, de l'acétylène, de l'éthylène chloré et une certaine quantité d'éthylène.

Amylènes isomériques C^5H^{10}. La théorie en fait prévoir un grand nombre ; on n'en connaît que deux :

1° L'un obtenu synthétiquement par M. Wurtz dans la réaction du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle ou en chauffant un mélange d'iodure d'allyle et d'iodure d'éthyle avec du sodium.

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Iodure d'allyle.}}{C^3H^5I} + \underset{\text{Sodium.}}{Na^2} = \underset{\text{Iodure de sodium.}}{2NaI} + \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}}$$

Cet amylène possède très-probablement la formule de constitution :

$$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH^2.$$

2° L'autre dérive de l'alcool amylique de fermentation ; sa formule de constitution est très-probablement :

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix} > CH - CH = CH^2$$

Nous ne décrirons que ce dernier. Le meilleur procédé pour le préparer consiste à abandonner pendant plusieurs jours dans un ballon bouché un mélange d'alcool amylique de fermentation et de chlorure de zinc concassé. Ce sel se dissout en partie, et lorsque le mélange est bien sirupeux on le distille. Le produit doit être soumis à la distillation fractionnée, parce qu'il renferme non-seulement de l'amylène et de l'hydrure d'amyle, mais encore un grand nombre d'homologues supérieurs de ces corps. On ne parvient pas, du reste, à séparer complétement l'amylène de l'hydrure d'amyle par la distillation fractionnée, ces deux corps ayant des points d'ébullition trop voisins.

On peut, dans le procédé que nous venons de décrire, remplacer le chlorure de zinc par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, mais on obtient ainsi de moins bons résultats.

Dans ces deux cas, la réaction finale consiste en une déshydratation de l'alcool amylique.

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^{11} \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}}$$

L'amylène s'obtient aussi par la réaction du chlorure d'amyle sur la potasse en fusion.

$$\underset{\text{Chlorure d'amyle.}}{C^5H^{11}Cl} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Chlorure potassique.}}{KCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}}$$

L'amylène est un liquide fluide, incolore, et d'une odeur *sui generis* assez désagréable ; il bout à 35° ; sa flamme est très-éclairante mais fuligineuse ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,43, la densité théorique étant 2,4265.

Le perchlorure d'antimoine et l'anhydride sulfurique absorbent complétement les vapeurs d'amylène.

L'acide sulfurique concentré dissout l'amylène par l'agitation,

mais bientôt l'hydrocarbure se sépare de nouveau sous forme d'une couche huileuse, seulement sa molécule se trouve alors doublée : ce n'est plus de l'amylène, c'est du diamylène $C^{10}H^{20}$.

Les hydracides chauffés avec de l'amylène s'y combinent directement. Les composés formés ne sont point les éthers simples de l'alcool amylique mais des isomères de ces corps. Traités par l'oxyde d'argent humide, ils fournissent en effet non de l'alcool amylique, mais un isomère de cet alcool, un alcool secondaire mélangé avec de l'amylène régénéré.

L'acide hypochloreux se combine à l'amylène, et le transforme en chlorhydrine amylénique.

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorhydrine amylénique.}}{C^5H^{10}\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Le chlorure de soufre SCl^2 se combine aussi à l'amylène, en formant un composé sulfuré et chloruré.

$$\underset{\text{Amylène.}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Chlorure de soufre.}}{SCl^2} = \underset{\text{Nouveau corps.}}{C^5H^{10},SCl^2}$$

En traitant successivement l'amylène par les métalloïdes halogènes, et les produits obtenus, par les alcalis, puis en traitant les corps qui résultent de l'action des alcalis comme on a traité l'amylène, on donne naissance à des séries de composés dérivant les uns de l'amylène, et les autres du chlorure, bromure ou iodure d'amylène par substitution du métalloïde halogène à l'hydrogène.

Ainsi on connaît :

Le bromure d'amylène $C^5H^{10}Br^2$ et l'amylène bromé C^5H^9Br, le bromure d'amylène bromé $C^5H^9BrBr^2$ et l'amylène bibromé $C^5H^8Br^2$.

Lorsqu'on chauffe, dans un tube scellé, de la potasse en solution alcoolique avec de l'amylène bromé, celui-ci perd HBr et se transforme en valérylène (Reboul).

$$\underset{\text{Amylène bromé.}}{C^5H^9Br} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Valérylène.}}{C^5H^8}$$

Traité par l'acétate d'argent, le bromure d'amylène échange Br^2 contre $(C^2H^3O^2)^2$, et donne ainsi un acétate qui, saponifié par les alcalis, fournit l'amyl-glycol (*voy.* Glycols).

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-2}. Le

nombre d'isomères théoriquement possibles est encore plus considérable que dans la série précédente ; par des raisons analogues à celles développées plus haut pour les carbures C^2H^{2n}, un très-petit nombre de ces hydrocarbures seulement pourra exister à l'état de liberté, mais il n'est pas douteux qu'on obtiendra un jour les bromures, chlorures, etc., de tous les autres groupements.

Préparation. Il n'y a qu'un seul procédé général de préparation de ces corps : il consiste à chauffer, à la température de 130° ou 150°, les dérivés monobromés des hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n}, avec l'éthylate de sodium.

$$C^nH^{2n-1}Br + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Bromure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + C^nH^{2n-2}$$

Quand ces hydrocarbures sont liquides, on les sépare de l'excès d'alcool en les lavant à l'eau dans laquelle ils sont insolubles, et l'on achève de les purifier par la distillation.

Lorsqu'ils sont gazeux, on les fait arriver dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre ; il se forme alors un précipité qui contient du cuivre et qui est très-explosible. Ce précipité, lavé avec soin et traité par l'acide chlorhydrique, fournit le gaz à l'état de pureté. Il existe cependant quelques hydrocarbures C^nH^{2n-2} qui ne se combinent pas au chlorure cuivreux ammoniacal.

L'acétylène C^2H^2 se forme dans une foule de réactions ; dans la combustion incomplète des hydrocarbures en général, dans l'action de l'étincelle sur l'éthylène, etc. ; enfin M. Berthelot l'a obtenu par synthèse directe, en combinant l'hydrogène au carbone sous l'influence d'un très-fort courant électrique.

Propriétés. 1° Agités avec de l'acide sulfurique concentré, ces corps sont absorbés. En distillant le liquide avec de l'eau, on obtient un produit qui représente l'hydrocarbure primitif auquel s'est ajoutée une molécule d'eau. Ce produit est un alcool. L'action de l'acide sulfurique a été seulement bien étudiée sur l'acétylène.

2° Traités par les acides chlorhydrique, bromhydrique, et iodhydrique, ces hydrocarbures absorbent une ou deux molécules de ces corps. Les dichlorhydrates, dibromhydrates et diiodhydrates produits ont la même composition que les dibromures dérivés des carbures d'hydrogène correspondants de la série C^nH^{2n}, comme le montre l'égalité suivante :

$$C^nH^{2n-2},2HBr = C^nH^{2n}Br^2.$$

Ces dibromures ne correspondent pas à des hydrocarbures qui peuvent exister à l'état de liberté, mais bien à la classe des groupements hydrocarbonés C^nH^{2n}, qui ne sont connus que dans ces combinaisons.

3° Ces hydrocarbures se combinent, soit à une, soit à deux molécules de brome, en donnant les composés $C^nH^{2n-2}Br^2$ et $C^nH^{2n-2}Br^4$, dont le second est souvent cristallisé. En étudiant les bromures de cet ordre préparés à l'aide du valérylène C^5H^8, M. Reboul a observé que sous l'influence de la potasse en solution alcoolique le dérivé $C^5H^8Br^2$ perd d'abord une molécule d'acide bromhydrique, en donnant le bromure C^5H^7Br ; puis une seconde molécule de cet acide, en se transformant en un hydrocarbure nouveau, auquel il a donné le nom de Valylène et qui répond à la formule C^5H^6.

4° Quelques-uns de ces hydrocarbures donnent, soit en présence de l'azotate d'argent, soit en présence de l'azotate d'argent ammoniacal, soit en présence du chlorure cuivreux ammoniacal, un précipité détonant. Ces précipités varient dans leur constitution suivant l'hydrocarbure dont ils proviennent.

Avec l'acétylène, ils répondent à la formule $\left.\begin{matrix}C^2HAg^2\\C^2HAg^2\end{matrix}\right\}O$ et $\left.\begin{matrix}(C^2HCu^{2''})'\\(C^2HCu^{2''})'\end{matrix}\right\}O$, qui en fait des oxydes de radicaux organo-métalliques dérivant du radical C^2H^3 qu'on a nommé vinyle par substitution de Ag^2 ou de Cu^2 diatomique à H^2. M. Berthelot a donné à ces radicaux les noms d'argent-acétyle et de cuprosacétyle.

Avec l'allylène, le précipité cuivrique paraît avoir encore une formule semblable. Mais le précipité argentique répond à la formule C^3H^3Ag, qui en fait un simple dérivé argentique de l'allylène.

Ces divers précipités, bouillis avec de l'acide chlorhydrique, régénèrent dans tous les cas le gaz dont ils proviennent.

$$1^\circ\ \underset{\text{Oxyde d'argent-acétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2HAg^2\\C^2HAg^2\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{4\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acétylène.}}{2C^2H^2}$$

$$2^\circ\ \underset{\text{Argent-allylène.}}{C^3H^3Ag} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{AgCl} + \underset{\text{Allylène.}}{C^3H^4}$$

Les oxydes d'argent-acétyle et de cuprosacétyle sont de vrais oxydes basiques, d'où dérive toute une série de composés salins.

5° Lorsqu'on fait arriver peu à peu, et en agitant, une solution aqueuse de permanganate de potassium contenant de la potasse libre, dans de l'acétylène C^2H^2 maintenu à la température ordinaire, il se dépose du bioxyde de manganèse; le liquide, séparé par le filtre de ce précipité, renferme de l'oxalate de potassium dont on peut extraire l'acide oxalique. Cet acide résulte d'une oxydation directe (Berthelot).

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{4O} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4}$$

L'allylène C^3H^4, homologue de l'acétylène, jouit également de la propriété de donner naissance à un acide correspondant, l'acide malonique, par simple fixation d'oxygène, sous l'influence du permanganate de potassium et à froid.

$$\underset{\text{Allylène.}}{C^3H^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{4O} = \underset{\text{Acide malonique.}}{C^3H^4O^4}$$

L'acétylène C^2H^2, chauffé pendant quelque temps au rouge, triple sa molécule et se convertit en benzine

$$3C^2H^2 = C^6H^6$$

Nous reviendrons sur cette synthèse élégante de la benzine en traitant de la série aromatique.

Jusqu'ici on connaît les hydrocarbures suivants, appartenant à cette série :

		POINTS D'ÉBULLITION.
C^2H^2	Acétylène	—
C^3H^4	Allylène	—
C^4H^6	Crotonylène	18°
C^5H^8	Valérylène	45°
C^6H^{10}	Hexoylène	80°
	Diallyle	59°
C^7H^{12}	Œnanthylidène	105°
C^8H^{14}	Caprylidène	133°
$C^{10}H^{18}$	Décénylène	165°
	Rutylène	150°
$C^{15}H^{28}$	Bénylène	225°
$C^{16}H^{30}$	Cétènylène	280°

L'hexoylène C^6H^{10} n'est pas identique, mais simplement isomérique avec le diallyle $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}$. Les différences qui existent entre ces

corps portent surtout sur leurs propriétés physiques. Les propriétés chimiques sont les mêmes : ainsi le diallyle s'unit directement à une ou deux molécules de brome ou d'acide iodhydrique, à la manière de l'acétylène et de ses homologues.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-4}. Le nombre d'isomères prévus par la théorie est ici très-considérable. La série contient l'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$ et ses nombreux isomères, et de plus le *valylène* C^5H^6, découvert par M. Reboul et dont nous avons parlé à l'occasion des hydrocarbures de la série précédente.

Nous ne décrirons pas ici l'essence de térébenthine et ses isomères; ces corps ayant de nombreuses relations avec la série aromatique, nous les classerons à la suite de cette série, comme produits d'addition de l'hydrocarbure $C^{10}H^{14}$.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}. Cette série comprend la benzine et ses homologues, que nous décrirons comme hydrocarbures de la série aromatique.

M. Henry vient de faire connaître un isomère de la benzine C^6H^6 qui appartient aux composés gras et qui prend naissance dans l'action de la potasse solide sur le tétrabromure de diallyle.

$$\underset{\text{Tétrabromure de diallyle.}}{C^6H^{10}Br^4} + \underset{\text{Potasse.}}{4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Nouveau corps.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Bromure de potassium.}}{4\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2O}$$

Ce corps, le *diallylényle* est un liquide incolore bouillant à 85°, d'une densité de 0,81 à 18°. Il se combine avec le chlorure cuivreux ammoniacal et le nitrate d'argent ammoniacal en donnant des composés détonants $C^6H^4(Cu^2)$ et $C^6H^4Ag^2$.

Il se combine directement avec le brome.

Les hydrocarbures des séries suivantes, moins riches en hydrogène, qu'on connaît jusqu'ici, appartiennent tous à la série aromatique.

RADICAUX HYDROCARBONÉS

Chaque hydrocarbure saturé en perdant un, deux,... *n* atomes d'hydrogène, donne naissance à des radicaux monatomiques, diatomiques, etc. Nous devons étudier : 1° ces radicaux en eux-mêmes;

2° les produits auxquels ils donnent naissance. Pour plus d'unité nous rattacherons tous ces produits aux hydrates de ces radicaux, c'est-à-dire aux alcools. Cette étude sera donc naturellement divisée en deux parties : 1° radicaux en eux-mêmes ; 2° alcools. Nous étudierons cependant à part les dérivés de ces radicaux qui appartiennent au type de l'ammoniaque et ceux de leurs composés binaires qui renferment des métaux.

RADICAUX EN EUX-MÊMES.

Radicaux d'atomicité impaire C^nH^{2n+1}. Ces radicaux ne peuvent pas exister à l'état de liberté et se trouvent seulement dans les groupes des composés qui en dérivent ; lorsqu'on essaye de les isoler d'une de leurs combinaisons, ils se doublent et donnent naissance à des composés identiques avec les hydrocarbures de la série saturée C^nH^{2n+2}.

Ainsi, lorsqu'on soumet les iodures de ces radicaux à l'action du sodium ou du zinc, le métal agit sur deux molécules de l'iodure, leur enlève l'iode, et les deux radicaux mis en liberté se combinent entre eux.

$$\begin{matrix} C^2H^5I \\ C^2H^5I \end{matrix} + Zn = \left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\} Zn + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$$

Deux molécules d'iodure d'éthyle. — Zinc. — Iodure de zinc. — Diéthyle.

Le carbure d'hydrogène ainsi formé, le diéthyle, est identique avec le butane primaire C^4H^{10} ; cette identité est rendue évidente, si nous nous rapportons aux formules de constitution.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2I \\ CH^2I \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + Zn = \left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\} Zn + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Deux molécules d'iodure d'éthyle. — Zi c. — Iodure d'éthyle. — Butane primaire.

Ces mêmes hydrocarbures s'obtiennent dans l'électrolyse des sels de potassium des acides gras monatomiques.

$$2C^2H^5KO^2 + H^2O = CK^2O^3 + CO^2 + H^2 + C^2H^6$$

Acétate *de potassium.* — Eau. — Carbonate de potassium. — Anhydride carbonique. — Hydrogène. — Diméthyle identique avec l'éthane.

Comme les radicaux monatomiques dérivent des hydrocarbures saturés par perte d'un atome d'hydrogène et que cet enlèvement d'hydrogène peut se faire aux différents atomes de carbone de l'hydrocarbure, la théorie fait prévoir pour les termes supérieurs, plusieurs radicaux isomères, dont il est facile d'établir les formules de constitution.

On dérive le nom des radicaux de celui de l'hydrocarbure saturé en remplaçant la désinence *ane* par *yle;* ainsi au *propane* correspondent deux radicaux monatomiques le *propyle* et l'*isopropyle* qu'on ne connaît, comme tous les autres radicaux monatomiques que dans des combinaisons.

Les radicaux triatomiques C^nH^{2n-1} dont on ne connaît qu'un petit nombre dérivent des hydrocarbures C^nH^{2n+2} par perte de trois atomes d'hydrogène. Ils doublent également leur molécule, lorsqu'on les met en liberté, et donnent des hydrocarbures de la série C^nH^{2n}.

Ils fonctionnent dans certains cas comme radicaux monatomiques, en ne se saturant qu'incomplétement.

On connaît :

Le méthényle	$C\,H'''$
L'acétylényle ou éthényle	$C^2H^{5'''}$
L'allyle, glycéryle ou propényle . .	$C^3H^{5'''}$
Le valérylényle ou penténylé . . .	$C^5H^{9'''}$
L'hexényle	$C^6H^{11'''}$

On ne connaît également qu'un fort petit nombre de radicaux pentatomiques, par exemple le radical $C^6H^{7''}$ qui fonctionne dans la pinite $\left.\begin{matrix}C^6H^{7''}\\H^5\end{matrix}\right\}O^5$.

On ne connaît jusqu'à ce jour aucun corps dans lesquels fonctionnent des radicaux hydrocarbonés d'une atomicité impaire supérieure à cinq.

Radicaux d'atomicité paire. Ces radicaux ont la même com-

position que les hydrocarbures des séries C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, etc. Sont-ils identiques ou non avec ces hydrocarbures? en d'autres termes existent-ils à l'état libre, comme radicaux, c'est-à-dire comme molécules non saturées, ou les hydrocarbures qui ont leur composition sont-ils saturés lorsqu'ils sont libres, et ne cessent-ils de l'être qu'au contact de certains réactifs? la question est difficile à résoudre.

La possibilité d'existence de molécules incomplètes n'est pas douteuse; le protochlorure de phosphore, l'ammoniaque, l'oxyde de carbone, etc., sont certainement des molécules de ce genre. Maintenant de telles molécules existent-elles dans le cas spécial des composés hydrogénés du carbone, c'est ce que nous ne savons pas d'une manière certaine; cependant il est probable comme nous avons vu plus haut, que les hydrocarbures qui existent réellement à l'état de liberté sont saturés, par suite de l'échange de deux atomicités entre les deux atomes de carbone voisins. Ainsi l'éthylène libre a probablement pour formule

$$\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} \quad \text{et non} \quad \begin{matrix} -CH^2 \\ | \\ -CH^2 \end{matrix}$$

Quoi qu'il en soit, en suppposant que les radicaux d'atomicité paire n'existent pas plus que ceux d'atomicité impaire, à l'état isolé, leurs composés prennent facilement naissance au moyen des hydrocarbures qui, dans cette hypothèse, seraient leurs isomères.

ALCOOLS.

Les alcools sont des corps qui dérivent d'un hydrocarbure fondamental par la substitution de l'oxhydryle à l'hydrogène.

CH^3	CH^3
CH^3	$CH^2.OH$
Hydrure d'éthyle.	Alcool.

L'hydrogène de l'oxhydryle n'étant réuni au carbone que médiatement par l'intermédiaire de l'oxygène, on peut dire que l'oxygène relie un atome d'hydrogène au groupe C^2H^5, que l'alcool est un hydrate de ce dernier radical.

C^2H^5 — Éthyle.

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ — Hydrate d'éthyle (alcool).

Il est bien évident que ces deux formules de l'alcool exprimant le même fait se valent, et que l'on peut choisir à volonté l'une ou l'autre, selon ce que l'on veut mettre en relief.

Il y a des alcools qui résultent de la substitution d'un seul oxhydryle à H, ils sont dits monatomiques ; d'autres qui résultent de la substitution de deux, trois... oxhydryles à deux, trois H, on les dit, di, tri, atomiques. On connaît des alcools dont l'atomicité s'élève jusqu'à 6.

ALCOOLS MONATOMIQUES.

Les alcools monatomiques contiennent un seul atome d'hydrogène typique. Cet hydrogène peut être remplacé, soit par le radical de l'alcool lui-même : il se produit alors un éther proprement dit; soit par le radical d'un autre alcool : il se produit dans ce cas un éther mixte ; soit par un radical acide, et l'on a un éther composé.

De plus, ces alcools peuvent échanger le groupe OH contre le chlore, le brome, l'iode et le fluor, et donner naissance aux éthers dits simples.

On peut donc établir que si les alcools sont des hydrates d'hydrocarbures, les éthers proprement dits en sont les anhydrides ; les éthers mixtes, les anhydrides doubles ; les éthers simples, les sels haloïdes et les éthers composés, les sels oxygénés.

Les alcools dérivant des hydrocarbures par substitution de l'oxhydryle OH à un atome d'hydrogène quelconque de la molécule peuvent exister sous des modifications isomériques ; les alcools méthylique et éthylique, comme il est facile de le voir, ne peuvent pas avoir d'isomères. Pour le troisième terme, C^3H^8O la théorie prévoit et l'expérience démontre l'existence de deux isomères :

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2.OH\end{array}$$

Alcool propylique primaire.

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^3\end{array}$$

Alcool propylique secondaire. (Isopropylique).

Pour le quatrième terme $C^4H^{10}O$ il doit exister théoriquement quatre isomères.

CH^3	CH^3	$H^3C\ CH^3$	$H^3C\ CH^3$
|	|	V	V
CH^2	CH^2	CH	C.OH
|	|	|	|
CH^2	CH.OH	$CH^2.OH$	CH^3
|	|		
$CH^2.OH$	CH^3		
Alcool butylique primaire normal.	Alcool butylique secondaire.	Alcool butylique primaire non normal.	Alcool butylique tertiaire.

L'expérience a fourni une confirmation éclatante de ces prévisions de la théorie car les quatres alcools isomères sont connus aujourd'hui.

On divise ces alcools en *normaux*, et *non normaux*, suivant qu'ils dérivent de l'hydrocarbure saturé normal ou des hydrocarbures saturés non normaux (Voy. p. 45); et l'on subdivise ceux-ci en primaires, secondaires et tertiaires, suivant le nombre d'atomes d'hydrogène combinés à l'atome de carbone auquel est fixé l'oxhydryle OH.

Dans les alcools primaires l'atome de carbone qui est en rapport avec l'oxhydryle est combiné à deux atomes d'hydrogène, ces alcools renferment donc le groupement $CH^2.OH$ et l'on peut dire que ce *groupement est caractéristique pour les alcools primaires.*

Dans les alcools secondaires l'atome de carbone auquel est fixé l'oxhydryle ne se trouve plus combiné qu'à un atome d'hydrogène et ces alcools contiennent le groupement CH.OH qui est *caractéristique pour les alcools secondaires.*

Enfin dans les alcools tertiaires l'oxhydryle est fixé à un atome de carbone qui ne se trouve plus combiné à de l'hydrogène, et ces alcools renferment le groupement C.OH qui est *caractéristique pour les alcools tertiaires.*

Comme nous verrons plus loin, ces considérations présentent un très-grand intérêt dans l'oxydation des alcools.

ALCOOLS MONATOMIQUES PRIMAIRES.

Les alcool monatomiques primaires peuvent être obtenus soit au moyen des hydrocarbures saturés correspondants, soit au moyen des aldéhydes, soit au moyen des chlorures ou des anhydrides des acides correspondants ; il existe en outre une série de modes de

formation qui donnent dans la série éthylique l'alcool normal, parce que cet alcool ne peut avoir d'isomères, mais qui fournissent des alcools secondaires pour les termes supérieurs. Nous en parlerons en traitant des alcools secondaires.

Premier procédé. Pour préparer les alcools au moyen des hydrocarbures saturés, on traite ceux-ci par le chlore ou le brome. On obtient un produit de substitution monochloré ou monobromé qui est identique avec le chlorure ou le bromure du radical alcoolique correspondant. Ce produit, soumis à l'action de l'acétate d'argent ou de potassium, fournit l'éther acétique (acétate du radical alcoolique), et l'éther acétique traité par la potasse, se scinde en acétate de potassium et en alcool :

1° $$\underset{\text{Hydrure de méthyle.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

2° $$\underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate d'argent}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

3° $$\underset{\text{Acétate de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Deuxième procédé. On peut préparer les alcools à l'aide des aldéhydes par deux méthodes.

La première consiste à faire agir sur les aldéhydes l'hydrogène naissant développé au moyen de l'amalgame de sodium. Elle réussit non-seulement avec les aldéhydes, mais encore avec des isomères de ces corps. Ainsi on obtient l'alcool ordinaire en faisant agir l'hydrogène naissant indistinctement sur l'aldéhyde, ou sur son isomère l'oxyde d'éthylène :

$$\underset{\text{Aldéhyde ou oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde butyrique normale.}}{C^4H^8O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Alcool butylique normal.}}{C^4H^{10}O}$$

La deuxième méthode consiste à faire agir l'hydrate de calcium sur l'aldéhyde; *il se forme un* sel de calcium de l'acide corres-

pondant à cette aldéhyde ainsi que l'alcool de la même série.

$$\underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{4C^5H^{10}O} + \underset{\text{Hydrate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Valérate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Alcool amylique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Cette méthode n'est pas applicable pour les termes inférieurs de la série des alcools, et est plutôt un mode de formation qu'un procédé de préparation.

Troisième méthode. Les chlorures ou les anhydrides acides se convertissent en alcools correspondants lorsqu'on les traite par l'hydrogène naissant developpé au moyen de l'amalgame de sodium

$$\underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Alcool butylique normal.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Anhydride propionique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\C^3H^5O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Alcool propylique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide propionique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Propriétés. 1° *Action des oxydants*, — Tous les alcools primaires sont susceptibles, sous l'influence des agents d'oxydation, de perdre deux H qui ne sont remplacés par rien; les corps qui se produisent ainsi ont reçu le nom d'aldéhydes. Les alcools peuvent aussi échanger H^2 contre O et produire des acides.

$$\underset{\text{Alcool propylique normal.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde propionique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\COH\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Alcool propylique normal.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide propionique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

2° *Action des déshydratants.*— Sous l'influence des agents de déshydratation, les alcools peuvent perdre H^2O et donner naissance à un hydrocarbure :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

Ils peuvent aussi se doubler en perdant H^2O et se transformer en un éther proprement dit :

$$\underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Éther.}}{C^4H^{10}O}$$

3° *Action des chlorures, bromures et iodures de phosphore.* — Traités par les chlorures, bromures ou iodures de phosphore, ils perdent le résidu OH auquel se substituent Cl,Br ou I; il se produit ainsi un chlorure, un bromure ou un iodure du radical de l'alcool, des acides phosphorique ou phosphoreux selon que l'on employé les chlorures ou bromures de phosphore au maximum ou au minimum, et des hydracides du chlore, du brome ou de l'iode :

$$\underset{\text{Alcool.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Perchlorur de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide phosphorique.}}{\left.\begin{matrix}PO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

En réalité, cette réaction s'exécute en deux phases comme l'indiquent les équations suivantes :

PREMIÈRE PHASE.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

DEUXIÈME PHASE.

$$\underset{\text{Alcool.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{\left.\begin{matrix}PO'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

4° *Action des acides.* — Traités par les acides à une température qui varie selon l'énergie de ces derniers, ils font la double décomposition et il se forme de l'eau et un éther composé :

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Éther acétique (acétate d'éthyle).}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Ces éthers étant décomposables par l'eau, il arrive toujours dans ces réactions *un moment où l'action* décomposante de l'eau formée

neutralise l'action inverse due aux affinités de l'acide et de l'alcool. L'action s'arrête alors, bien que le mélange contienne encore une certaine proportion d'acide et d'alcool restés libres. Il s'établit entre les quatre produits en présence, l'alcool, l'acide, l'eau et l'éther formé un certain équilibre fixe, tant que les conditions de l'expérience ne varient pas. M. Berthelot en a conclu que rien de tel ne se produisant dans l'action des acides sur les bases, les éthers composés ne peuvent pas être comparés à des sels. « Cette conclusion n'est point acceptable. Le phénomène dont il s'agit tient aux affinités respectives des corps en présence et nullement à la constitution des composés qui se forment ; il est probable que si, au lieu de faire agir les acides énergiques sur la potasse ; on faisait agir les acides faibles sur les oxydes d'étain ou d'antimoine hydraté, on obtiendrait des phénomènes analogues à ceux que l'on observe avec les alcools. » Depuis que nous écrivions ses lignes dans la dernière édition de notre ouvrage, les belles recherches calorimétriques de M. Berthelot même, sont venues confirmer cette hypothèse, en montrant que les sels à acide faible, tels que le borate sodique par exemple, se décomposent en partie en acide et en base lorsqu'on les dissout dans beaucoup d'eau, et que la décomposition s'accroît à fur et mesure que la dilution augmente.

Selon que l'acide que l'on fait agir sur un alcool est un hydracide ou un oxacide, il se produit un éther simple ou un éther composé.

5° *Action des alcalis sur les alcools.* — Sous l'influence de la potasse en fusion, les alcools dégagent de l'hydrogène et donnent le sel de potassium de l'acide qui leur correspond.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\right)}$$

6° *Action des métalloïdes halogènes.* — Les alcools soumis à l'influence du chlore ou du brome perdent d'abord deux atomes d'hydrogène qui ne sont point remplacés et donnent des aldéhydes ; ceux-ci à leur tour sont attaqués par le chlore et donnent un grand nombre de produits parmi lesquels se trouve l'aldéhyde trichlorée.

$$\underset{\textit{Alcool.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Chlore.}}{4\left(\left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{5\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Aldéhyde trichlorée.}}{C^2HCl^3O}$$

7° *Action des métaux alcalins.* — Les métaux alcalins réagissent vivement sur les alcools monatomiques, en dégageant de l'hydrogène et se substituant à l'hydrogène éliminé :

$$2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}K\\K\end{matrix}\Big\} = 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\Big\}O\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$$

Alcool. Potassium. Éthylate de potassium. Hydrogène

L'hydrogène naissant n'agit pas sur les alcools, même sur ceux qui appartiennent à des séries moins hydrogénés que celle représentée par la formule générale $C^nH^{2n+2}O$; l'alcool allylique $C^3H^5.OH$ par exemple, qui fait partie de la série $C^nH^{2n}O$ ne fixe de l'hydrogène dans aucune condition. A 275° l'acide iodhydrique concentré convertit les alcools en hydrocarbures saturés.

Les alcools de la série $C^nH^{2n}O$ fixent directement deux atomes de brome, de chlore, etc. ; c'est ainsi que l'alcool allylique, par exemple, se combine avec 2 atomes de chlore et donne un composé isomérique avec la dichlorhydrine de la glycérine.

$$\begin{matrix}CH^2\\ \|\\ CH\\ |\\ CH^2.OH\end{matrix} + Cl^2 = \begin{matrix}CH^2Cl\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH^2.OH\end{matrix}$$

Alcool allylique. Chlore. Isomère de la dichlorhydrine.

ÉTHERS DES ALCOOLS PRIMAIRES.

Nous avons vu qu'on donne le nom d'éthers à une série de corps qui proviennent soit de la substitution d'un radical acide ou alcoolique à l'atome d'hydrogène typique que les alcools renferment, soit de la substitution d'un métalloïde halogène à l'oxhydryle des alcools. Nous diviserons les éthers en deux grandes classes, ceux qui renferment des radicaux acides, et ceux qui n'en renferment pas.

Éthers contenant des radicaux acides. Parmi ces éthers nous devons distinguer les éthers simples et les éthers composés.

ÉTHERS SIMPLES. — *Préparation.* — On les prépare facilement, soit en faisant agir les hydracides du chlore, du brome ou de l'iode sur les *alcools, soit en traitant les* alcools par les chlorures, bro-

2° $$\underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide valérique.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Valérate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

Si l'on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, la réaction est différente, il se forme d'abord un chlorure acide qui, réagissant sur l'alcool, donne un éther composé et régénère de l'acide chlorhydrique.

1° $$\underset{\text{Acide propionique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de propionyle.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

2° $$\underset{\text{Chlorure de propionyle.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alcool butylique.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Propionate de butyle.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\C^4H^9\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Éthers composés formés par les acides polyatomiques. Les acides polyatomiques peuvent toujours former un nombre d'éthers égal au nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'ils renferment. Quand cet hydrogène est remplacé en totalité par un radical alcoolique, l'éther formé est neutre ; lorsque cet hydrogène est remplacé partiellement, on obtient des éthers acides dont l'hydrogène basique restant peut être remplacé par un métal.

Les éthers neutres de ces acides s'obtiennent facilement par les divers procédés que nous avons indiqués.

Quant aux éthers acides, ils s'obtiennent d'ordinaire en chauffant légèrement un alcool avec un acide diatomique, saturant le produit par une base qui précipite l'excès d'acide tout en faisant un sel soluble avec l'éther acide formé, et retirant ensuite cet éther de son sel en précipitant le métal qu'il contient par un acide approprié.

On peut encore obtenir ce genre d'éthers en saponifiant incomplétement les éthers neutres.

$$\underset{\text{Oxalate neutre d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Éthyloxalate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2}$$

Ce procédé est très-utile pour préparer les éthers mono ou biacides des acides triatomiques.

Propriétés des éthers composés. Les éthers composés, traités par

les bases, produisent un sel métallique, et régénèrent l'alcool. On a donné à cette double décomposition le nom de saponification. L'eau seule saponifie les éthers composés; la saponification est rapide à une température élevée.

$$\underset{\text{Éther acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Éthers ne renfermant pas de radicaux acides. — Ces éthers renferment deux radicaux alcooliques unis par l'intermédiaire de l'oxygène. Lorsque ces deux radicaux sont identiques, on appelle l'éther, *éther proprement dit*. Lorsqu'ils diffèrent, l'éther prend le nom d'*éther mixte*.

ÉTHERS PROPREMENT DITS. — *Préparation*. L'éther proprement dit d'un alcool peut s'obtenir par quatre procédés principaux :

α. En chauffant l'alcool avec des corps avides d'eau, tels que le chlorure de zinc. Deux molécules d'alcool se soudent alors en éliminant une molécule d'eau, et donnent de l'éther.

$$\underset{\text{Alcool.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Oxyde d'éthyle (éther).}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

β. On fait réagir l'alcool sur un acide polybasique énergique. Il se fait une série de doubles décompositions analogues à celles que nous avons signalées dans le cinquième procédé de préparation des éthers composés.

PREMIÈRE PHASE.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2n}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^{2n}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

DEUXIÈME PHASE.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^{2n}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2n}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Éther.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide régénéré dans la deuxième phase de la réaction recommence le *cycle des transformations* précédentes. Il s'ensuit qu'une

quantité relativement faible d'un acide polybasique peut transformer des quantités presque infinies d'alcool en éther, la limite se trouvant seulement dans la formation des produits secondaires.

Cette théorie de l'éthérification a été vérifiée par M. Williamson de la manière suivante :

Il a préparé un éther acide de l'alcool amylique (acide amylsulfurique), puis il a fait arriver sur cet éther légèrement chauffé un courant d'alcool ordinaire. Il est évident que si, comme la théorie le fait supposer, l'éther provient des décompositions et des recompositions successives de l'éther acide, les portions de ce dernier corps qu'on trouve dans l'appareil à la fin de l'opération ne sont pas de même formation que celles que l'on y trouve au commencement. De là cette conséquence que si la théorie est vraie, on doit, dans l'expérience que nous venons de citer, trouver dans l'appareil, à la fin de l'opération, un éther acide différent de celui qu'on y a mis au début ; ce qui a eu lieu.

De plus, pendant toute la durée de la décomposition de l'éther acide formé au début, il doit se dégager, non pas de l'éther ordinaire, mais un éther mixte formé par les radicaux des deux alcools mis en présence ; ce que l'expérience a également confirmé.

Les équations suivantes aident à l'intelligence de ce raisonnement.

$$\underset{\text{Acide amylsulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}O.C^5H^{11}\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Oxyde d'éthyle et d'amyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

On voit qu'au début l'appareil contient de l'acide amylsulfurique et à la fin de l'acide éthylsulfurique. On voit en outre que, pendant la décomposition du premier de ces corps, il ne se dégage ni de l'oxyde d'éthyle, ni de l'oxyde d'amyle, mais bien de l'oxyde double d'éthyle et d'amyle.

γ. Le troisième procédé consiste à faire réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure d'un radical alcoolique sur le dérivé sodé du *même alcool*.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'éthyle. — Éthylate de sodium. — Éther proprement dit. — Chlorure de sodium.

Dans certains cas, il suffit de chauffer à une haute température l'alcool avec une petite quantité de l'iodure correspondant; il se produit alors l'éther et de l'acide iodhydrique qui, réagissant sur l'alcool, régénère l'iodure primitif et celui-ci recommence le cycle des transformations précédentes.

δ. On saponifie les éthers simples par les bases anhydres.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + BaO = \left.\begin{matrix}Ba''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'éthyle. — Oxyde anhydre de baryum. — Chlorure de baryum. — Éther.

Éthers mixtes. — *Préparation.* Ils s'obtiennent, soit par le procédé de M. Williamson, c'est-à-dire en faisant agir un acide polybasique énergique sur un mélange de deux alcools, soit en soumettant le dérivé sodé d'un alcool à l'action de l'éther simple d'un alcool différent.

Propriétés des éthers proprement dits et des éthers mixtes. α. Les deux groupes carbonés que ces éthers renferment, sont assez fortement soudés entre eux par l'oxygène, pour que les chlorures de phosphore ne s'emparent de cet oxygène, et ne dédoublent la molécule qu'avec difficulté. Ce n'est qu'en tube clos et à une température élevée, que le protochlorure de phosphore agit sur l'éther ordinaire. La réaction donne de l'anhydride phosphoreux et du chlorure d'éthyle.

$$3\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right) + 2PCl^3 = P^2O^3 + 6\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Éther. — Protochlorure de phosphore. — Anhydride phosphoreux. — Chlorure d'éthyle.

β. Traités à chaud par les acides ou par les anhydrides acides, ces éthers font avec eux la double décomposition, et donnent, soit deux molécules d'un même éther composé, soit deux éthers composés différents.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Oxyde de méthyle et d'éthyle — Anhydride acétique. — Acétate de méthyle. — Acétate d'éthyle.

γ. L'éther éthylique et propablement ses homologues donnent les *produits de substitution sous l'influence du chlore.*

M. Malaguti a obtenu ainsi l'éther éthylique tétrachloré, qu'il a improprement appelé bichloré $C^4H^6Cl^4O$, et M. Lieben a préparé l'éther bichloré, $C^4H^8Cl^2O$. Ce composé ne possède pas une constitution symétrique, c'est-à-dire la substitution de Cl^2 à H^2 dans l'éther se fait aux dépens d'une seule molécule d'éthyle et l'éther bichloré a pour formule $\left.\begin{matrix}C^2H^5Cl^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. Ce corps, traité à froid par le zinc-éthyle, ou par le zinc-méthyle, échange Cl contre l'éthyle ou le méthyle, et donne des produits qui ont pour formule $\left.\begin{matrix}C^2H^5Cl(C^2H^5)\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ et $\left.\begin{matrix}C^2H^5Cl(CH^3)\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. Ces produits chauffés dans un tube clos avec de nouvelles quantités de zinc-éthyle ou de zinc-méthyle, échangent leur dernier atome de chlore contre l'éthyle ou le méthyle, et fournissent l'éther di-éthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5(C^2H^5)^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ ou l'éther di-méthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5(CH^3)^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$.

En traitant ce même éther bichloré par l'éthylate ou le méthylate de sodium, M. Lieben a réussi à substituer l'oxéthyle ou l'oxyméthyle au chlore. Il a obtenu de la sorte :

L'éther chloroxéthylique. . . . . $\left.\begin{matrix}C^2H^5Cl(C^2H^5O)\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$

L'éther dioxéthylique . . . . . $\left.\begin{matrix}C^2H^5(C^2H^5O)^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$

Et l'éther chloroxyméthylique. . . $\left.\begin{matrix}C^2H^5Cl(CH^3O)\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$

L'éther dioxyméthylique n'a pas été obtenu.

Preuves à l'appui de la formule actuelle de l'éther. Avant d'adopter pour l'oxygène un poids atomique égal à 16 et pour le carbone un poids atomique égal à 12, notre formule actuelle de l'alcool C^2H^6O s'écrivait $C^4H^6O^2$, et celle de l'éther, que nous écrivons aujourd'hui $C^4H^{10}O$, était $C^8H^{10}O^2$. Seulement cette dernière était divisible par 2 et pouvait s'écrire C^4H^5O. Comme d'ailleurs l'eau s'écrivait HO, la formule C^4H^5O paraissait plus simple, parce qu'on faisait ainsi dériver l'éther de l'alcool par simple déshydratation.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther.}}{C^4H^5O} + \underset{\text{Eau.}}{HO}$$

L'adoption des nouveaux poids atomiques obligeait à doubler *cette formule* de l'éther, puisque l'oxygène y rentrait pour un

nombre impair d'équivalents, de là de grandes dissidences entre les chimistes qui doublaient cette formule, conformément à la nouvelle théorie et ceux qui, fidèles aux idées anciennes, refusaient de la doubler.

La nécessité où l'on est de doubler la formule de l'éther, même lorsqu'on note avec les équivalents anciens, est assez importante pour que nous nous y arrêtions un instant. C'est un des faits qui ont le plus contribué à faire adopter les idées actuelles.

Les raisons qui ont conduit les chimistes à doubler l'ancienne formule de l'éther sont les suivantes :

1° Pour rapporter l'éther au même volume gazeux que les autres corps, on doit doubler sa formule ;

2° La théorie de l'éthérification, démontrée par M. Williamson, prouve que deux molécules d'alcool interviennent toujours pour former de l'éther et que l'acide sulfurique n'agit pas en qualité de déshydratant, comme on l'avait cru ;

3° Dans la préparation de l'éther au moyen des éthers simples et d'un dérivé sodé d'un alcool, on voit encore que l'éther exige pour se former que deux molécules d'alcool entrent en réaction ;

4° Il existe des éthers mixtes qui renferment les radicaux de deux alcools différents, et ces corps se produisent dans des réactions identiques à celles où se forment les éthers proprement dits ;

5° M. Lieben a obtenu l'éther éthylique $C^4H^{10}O$, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par du chlore et un autre par de l'éthyle; l'hydrogène dans l'éther est donc remplaçable par dixièmes, ce qui prouve sans réplique que la molécule de ce corps en contient au moins dix atomes.

Nomenclature des éthers. Les éthers proprement dits se nomment encore oxydes du radical alcoolique. On dit oxyde d'amyle ou éther amylique proprement dit.

Les éthers mixtes se nomment en ajoutant à ce mot générique, les noms des deux alcools qui entrent dans leur composition, réunis en un seul mot. On les appelle aussi oxydes des deux radicaux qu'ils renferment. Ainsi, le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O$, se désigne indistinctement par les noms d'éther mixte, éthyl-amylique ou d'oxyde d'éthyle et d'amyle.

Les *éthers simples se nomment* éthers chlorhydriques, bromhy-

driques, iodhydriques, fluorhydriques, cyanhydriques. On fait précéder leur nom d'une racine qui indique de quel alcool dérive l'éther. On les désigne aussi sous les noms de chlorures, bromures, iodures, fluorures, cyanures des radicaux alcooliques. Le composé $\left.\begin{matrix}C^7H^{15}\\Cl\end{matrix}\right\}$ est indistinctement de l'éther heptyl-chlorhydrique ou du chlorure d'heptyle.

Pour nommer les éthers composés, on fait suivre le mot éther du nom de l'acide dont le corps contient les éléments, et on fait précéder ce dernier d'une racine qui indique l'alcool aux dépens duquel l'éther a été préparé. On peut encore les dénommer comme les sels métalliques, en prenant pour nom spécifique celui du radical alcoolique. Les mots éther éthyl-acétique et acétate d'éthyle, indiquent l'un et l'autre le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$.

Les éthers composés neutres formés par les acides polybasiques se dénomment comme les précédents; quant aux éthers acides, on les désigne en faisant suivre le mot acide d'un nom composé formé du nom de l'acide dont les éléments entrent dans leur constitution, précédé lui-même du nom des radicaux d'alcools qui s'y trouvent. On fait précéder la partie du mot qui désigne les radicaux par les syllabes di, tri....., etc., pour désigner le nombre de ces derniers.

Le composé $SO^{2''}\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$ se nomme acide éthylsulfurique (ou encore sulfovinique).

Le composé $PO'''\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$ se nomme acide diéthylphosphorique.

Lorsque plusieurs radicaux différents entrent dans un éther, on doit les indiquer ; ainsi l'on dira : acide éthyl-amyl-phosphorique, phosphate de méthyle, d'éthyle et d'amyle, etc.

Alcools monatomiques primaires actuellement connus. Les alcools monatomiques primaires actuellement connus sont les suivants :

ALCOOLS SATURÉS.

Alcools normaux.

L'alcool méthylique ou hydrate de méthyle :

$$CH^4O = CH^3.OH$$

L'alcool éthylique ou ordinaire, ou hydrate d'éthyle :

$$C^2H^6O = CH^3 - CH^2.OH$$

L'alcool propylique ou hydrate de propyle :

$$C^3H^8O = CH^3 - CH^2 - CH^2.OH$$

L'alcool butylique ou hydrate de butyle :

$$C^4H^{10}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2.OH$$

L'alcool amylique ou hydrate d'amyle :

$$C^5H^{12}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2.OH$$

L'alcool hexylique ou hydrate d'hexyle :

$$C^6H^{14}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2.OH$$

Alcools non-normaux.

Les trois premiers termes ne peuvent pas avoir d'isomères de ce genre.

L'alcool butylique de fermentation :

$$C^4H^{10}O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2.OH$$

L'alcool amylique de fermentation :

$$C^5H^{12}O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > H - CH^2 - CH^2.OH$$

L'alcool hexylique ou caprolique, ou hydrate d'hexyle :

$$C^6H^{14}O = C^5H^{11} - CH^2.OH$$

L'alcool heptylique ou œnantylique, ou hydrate d'heptyle :

$$C^7H^{16}O = C^6H^{13} - CH^2.OH$$

L'alcool octylique ou caprylique, ou hydrate d'octyle :

$$C^8H^{18}O = C^7H^{15} - CH^2.OH$$

L'alcool cétylique ou éthal, ou hydrate de cétyle :

$$C^{16}H^{34}O = C^{15}H^{31} - CH^2.OH$$

L'alcool cérylique, ou hydrate de céryle :

$$C^{27}H^{56}O = C^{26}H^{53} - CH^2.OH$$

L'alcool myricique ou hydrate de myricyle :

$$C^{30}H^{62}O = C^{29}H^{59} - CH^2.OH$$

ALCOOLS NON SATURÉS. — 1° *Alcools de la série* $C^nH^{2n}O$

L'alcool allylique :

$$C^3H^6O = CH^2 = CH - CH^2.OH$$

2° *Alcools de la série* $C^nH^{2n-2}O$

L'alcool propargylique :

$$C^3H^4O = CH \equiv C - CH^2.OH$$

ÉTUDE DES ALCOOLS MONATOMIQUES PRIMAIRES LES PLUS IMPORTANTS.

Alcool méthylique $C\begin{cases}H^3\\OH\end{cases}$. — On l'a obtenu synthétiquement en traitant l'aldéhyde méthylique par l'hydrogène naissant.

Préparation. L'alcool méthylique ou esprit de bois se rencontre dans les produits de la distillation sèche du bois, où il se trouve mêlé d'acide acétique, d'eau et d'une foule d'autres substances.

Pour l'extraire de ce mélange, on distille ce dernier, en ayant soin d'arrêter l'opération dès qu'un dixième du liquide est passé, et l'on rectifie le produit sur de la chaux vive.

Le liquide ainsi obtenu est mélangé avec du chlorure de calcium et distillé au bain-marie. Les impuretés passent à la distillation, tandis que l'esprit de bois reste combiné au chlorure de calcium. Si l'on chauffe ensuite le résidu avec de l'eau, cette combinaison se détruit, et l'alcool méthylique distille. On le sépare de l'eau qu'il contient encore, en le rectifiant une seconde fois sur de la chaux vive.

L'alcool méthylique qui a subi ces diverses opérations, n'est pas encore entièrement pur. Si on veut le purifier tout à fait, il faut le distiller avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide oxalique, qui le transforme en oxalate de méthyle. Cet oxalate est solide, et peut facilement être obtenu pur par cristallisation. Il suffit, en dernier lieu, de le saponifier au moyen d'une solution alcaline et de déshydrater le produit en le distillant une troisième fois sur de la chaux vive.

Propriétés. L'alcool méthylique est liquide, incolore, neutre aux papiers réactifs, d'une densité de 0,8142 à 0°. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, et n'en trouble pas la transparence. Il bout à 66°, brûle avec une flamme bleuâtre peu éclairante, et a une odeur particulière, à la fois alcoolique et aromatique.

L'esprit de bois est miscible avec l'alcool, l'éther, les essences et les huiles. Il dissout un peu le phosphore et le soufre. Il se combine avec la baryte, en la dissolvant; il dissout aussi la potasse; ces solutions brunissent et s'altèrent vite à l'air.

Lorsqu'on fait tomber de l'esprit de bois goutte à goutte sur du noir de platine, en ménageant l'accès de l'air, il s'oxyde et se transforme en acide formique.

$$C\left\{\begin{matrix}H^3\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = C\left\{\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Esprit de bois. Oxygène. Acide formique. Eau.

Lorsqu'on dirige un courant d'air chargé de vapeurs d'alcool méthylique sur une spirale de platine rougie, l'alcool s'oxyde et la chaleur dégagée par l'oxydation suffit pour maintenir incandescente la spirale (lampe sans flamme). Le produit d'oxydation est de nature complexe; il contient de l'acide formique et une petite quantité d'*aldéhyde formique* $C\left\{\begin{matrix}H\\O.\\H\end{matrix}\right.$

Lorsqu'on dirige les vapeurs d'alcool méthylique sur de la chaux potassée fortement chauffée, de l'hydrogène se dégage, et il se forme du formiate de potassium. Toutefois, comme au contact des alcalis en excès, les formiates se transforment en oxalates, en dégageant de l'hydrogène, on obtient presque toujours une certaine quantite d'oxalate de potassium dans cette réaction.

$$CH^3.OH + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = CHO.OK + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Alcool méthylique. Hydrate de potassium. Formiate de potassium. Hydrogène.

$$2CHO.OK = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + C^2O^2(OK)^2$$

Formiate de potassium. Hydrogène. Oxalate de potassium.

Le chlore donne avec l'esprit de bois des produits imparfaitement connus. Chauffé avec de l'iode et de la potasse l'alcool méthylique parfaitement pur ne donne pas d'iodoforme, suivant M. Lieben. Enfin, lorsqu'on le chauffe avec du chlorure ammonique, l'alcool méthylique se convertit en chlorures de méthyl, de diméthyl et de triméthyl-ammonium.

L'acide sulfurique s'échauffe avec l'esprit de bois, et donne lieu

à la formation de l'acide méthyl-sulfurique, qui cristallise par l'évaporation spontanée de la liqueur.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Esprit de bois.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide méthyl-sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}O.CH^3\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Lorsqu'on chauffe le mélange d'esprit de bois et d'acide sulfurique, on obtient un produit gazeux, qui n'est autre que l'oxyde de méthyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O$. Mais, dans aucun cas, il ne se forme du méthylène CH^2. Ce dernier corps ne paraît pas stable à l'état libre.

Les hydracides transforment facilement l'esprit de bois en éthers simples. Le chlorure de méthyle est gazeux et ne se liquéfie pas encore à — 18°. L'eau en dissout 2,8 fois son volume à 16°, sa densité de vapeur est de 1,736 ; l'iodure est liquide, bout à 42°,2 et possède à 0° la densité 2,1992.

L'esprit de bois s'échauffe beaucoup lorsqu'on le sature de chlorure de carbonyle et se transforme en chloro-carbonate de méthyle.

$$\underset{\text{Esprit de bois.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorocarbonate de méthyle.}}{CO''\left\{\begin{matrix}OCH^3\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Le sodium se dissout dans l'alcool méthylique avec dégagement d'hydrogène. Il se produit, dans ce cas, du méthylate de sodium.

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Méthylate de sodium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\Na\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Toutefois on est loin de pouvoir dissoudre dans l'esprit de bois la quantité théorique de sodium qui correspondrait à cette équation. A peine une faible quantité de méthylate de sodium est-elle formée, la masse devient pâteuse, et le sodium cesse de se dissoudre; on peut, il est vrai, faciliter la dissolution en chauffant, mais alors le méthylate de sodium se décompose partiellement et brunit.

z des marais trichlore ou comme du chlorure de méthyle
ré. On peut, en effet, l'obtenir en faisant agir le chlore soit
gaz des marais soit sur le chlorure de méthyle Mais ce
à des procédés de préparation longs, coûteux et pénibles qui
qu'une importance théorique, et ne pourraient jamais servir
uement.

reusement le chloroforme se produit encore dans une foule
es réactions, pour la plupart compliquées au point de vue
ique, mais simples en pratique. Voici le procédé de prépara-
ecommandé par Soubeiran.

paration. On délaye 10 kilogrammes de chlorure de chaux
ilogrammes de chaux éteinte dans 60 kilogrammes d'eau, et
net ce lait calcaire dans un alambic assez grand pour n'être
li qu'au tiers au plus ; on ajoute ensuite 2 kilogrammes d'al-
à 85°, et l'on chauffe rapidement. Vers 80° la réaction com-
e et se fait avec une telle vivacité, qu'il est nécessaire d'enle-
e feu pour éviter que la masse ne déborde. La distillation
nence à ce moment, et s'achève presque seule. On recueille
on trois litres de liquide divisé en deux couches, dont
st constituée par de l'eau et l'autre, plus lourde, par du
oforme mêlé d'alcool et renfermant du chlore en dissolu-
Dans cette opération, on obtient d'autant plus de produit
atteint plus vite la température de 80°. Aussi fait-on
nent de délayer le chlorure de chaux dans de l'eau déjà
de.

$$2C^2HCl^3O + \left.\begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\right\}O = 2CHCl^3 + \left.\begin{matrix}Ca\\(CHO)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Chloral. Hydrate de calcium. Chloroforme. Formiate de calcium.

On peut, dans la préparation du chloroforme, remplacer l'alcool par l'acétone ou d'autres corps organiques ; mais le chloroforme est alors toujours souillé d'une huile chlorée, dont il faut le débarrasser en le distillant sur de l'acide sulfurique et le rendement est beaucoup plus petit.

Propriétés. Le chloroforme est un liquide incolore très-limpide, d'une saveur piquante d'abord, puis fraîche et sucrée. Sa densité est de 1,491 à 17°. Il a une odeur éthérée fort agréable. Son point d'ébullition est situé à 61° suivant Regnault ; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,199.

Le chloroforme s'enflamme difficilement ; cependant lorsqu'on en imprègne une mèche de coton, celle-ci brûle avec une flamme verte ; si l'on promène un verre mouillé sur cette flamme, ce dernier condense de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique que l'on peut reconnaître au louche qui se produit lorsqu'on y verse ensuite une solution d'azotate d'argent. Cette dernière réaction ainsi que la couleur verte de la flamme sont caractéristiques de toutes les substances organiques chlorées, bromées ou iodées. Avec ces dernières, toutefois la couleur de la flamme est vert bleuâtre.

Le chloroforme est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une saveur sucrée fort agréable. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther ; l'acide sulfurique concentré ne le dissout pas.

Le chloroforme pur doit aller au fond de l'eau sans la troubler, tandis qu'il la rend laiteuse lorsqu'il est mêlé d'alcool. On peut encore reconnaître cette dernière impureté, en se fondant sur ce que le chloroforme pur ne donne pas de coloration verte avec un mélange d'acide sulfurique et de dichromate potassique, tandis qu'il prend cette couleur s'il renferme de l'alcool.

Le chloroforme dissout la plupart des matières organiques riches en carbone. Il dissout facilement le caoutchouc, qui se dépose, inaltéré, par l'évaporation.

Distillé dans un courant de chlore, il se convertit en acide chlorhydrique et en perchlorure de carbone ; chauffé avec une dissolution alcoolique de potasse, le chloroforme se convertit en formiate et en chlorure :

$$CHCl^3 + 4\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 3\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\Big\}O + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)$$

Chloroforme. Hydrate potassique. Chlorure de potassium. Formiate de potassium. Eau.

L'éthylate de sodium le transforme en un corps $CH(OC^2H^5)^3$, nommé éther de Kay, qui représente le dérivé triéthylique de la glycérine méthylique $CH'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ (Voy. GLYCÉRINES.)

$$CHCl^3 + 3Na.OC^2H^5 = CH(OC^2H^5)^3 + 3NaCl$$

Chloroforme. Éthylate de sodium. Éther de Kay. Chlorure de sodium.

Chauffé avec de l'ammoniaque et un peu de potasse il donne de l'acide cyanhydrique.

$$CHCl^3 + AzH^3 = CHAz + 3HCl$$

Chloroforme. Ammoniaque. Acide cyanhydrique. Acide chlorhydrique.

Les acides cyanhydrique et chlorhydrique qui figurent dans cette équation se combinent avec la potasse et fournissent du cyanure et du chlorure de potassium. En remplaçant l'ammoniaque par des ammoniaques composés, on obtient des cyanures alcooliques, isomères avec les nitriles.

Le chloroforme en vapeurs, mêlé à l'air, produit lorsqu'on le respire une anesthésie complète. Cette anesthésie est précédée d'une période d'excitation qui dure peu. La chirurgie a utilisé cette propriété anesthésique.

Bromoforme $CHBr^3$. — *Préparation.* On obtient ce corps en faisant agir simultanément la potasse et le brome sur l'alcool ou l'acétone ; on l'obtient aussi en soumettant les acides citrique et malique aqueux à l'action du brome, ou en traitant le bromal C^2HBr^3O par les alcalis.

Le premier procédé est le plus simple. On dissout une partie de potasse dans une partie d'alcool et l'on y ajoute assez de brome pour que le liquide prenne une légère couleur. Il se dépose au fond de la liqueur une couche de bromoforme. On le lave, on le dessèche sur du chlorure de calcium, et on le distille.

Propriétés. — Le bromoforme est un liquide limpide; sa densité est de 2,13, son odeur est agréable et sa saveur sucrée. Il bout à 152° et est très-peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique

cependant son odeur et sa saveur. L'alcool, l'éther, les essences le dissolvent, au contraire, facilement.

Il se comporte avec les réactifs de la même manière que le chloroforme ; il se dédouble même plus facilement que ce dernier en bromure et formiate sous l'influence des alcalis.

Iodoforme. CHI^3. — *Préparation.* Pour préparer ce corps, M. Filhol recommande le procédé suivant :

On dissout 2 parties de carbonate de sodium cristallisé dans 10 parties d'eau, et l'on ajoute 1 partie d'alcool. On chauffe ensuite la liqueur à 60° ou 80°, et l'on y projette par petites portions successives 1 partie d'iode. A la fin de l'opération, l'iodoforme se dépose au fond de la liqueur chaude ; on filtre pour séparer ce dépôt ; on introduit deux nouvelles parties de carbonate de sodium dans l'eau mère, que l'on maintient à 60° ou 80°, et l'on y ajoute une nouvelle partie d'alcool. On fait ensuite passer un courant rapide de chlore à travers le liquide, l'iode naissant se trouve ainsi constamment en excès vis-à-vis de l'alcool, et l'iodoforme se produit en abondance. Quand la quantité de produit est considérable, on interrompt l'action du chlore, on filtre, et l'on peut, si l'on veut, traiter l'eau mère comme précédemment pour obtenir une troisième dose d'iodoforme.

Propriétés. L'iodoforme cristallise en petites paillettes nacrées, d'un jaune de soufre, très-friables et grasses au toucher. Son odeur rappelle celle du safran, et sa densité est de 2,0 environ. Il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, mais il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles et les essences. Il fond entre 115° et 120°, et se vaporise en partie sans altération, en partie en se décomposant. On peut le distiller avec les vapeurs d'eau.

Sous l'influence des alcalis, l'iodoforme se convertit en formiate et en iodure alcalins.

L'iodoforme est un anesthésique local, et comme tel il a reçu des applications en médecine.

Alcool éthylique ou **ordinaire** $C^2H^5.OH = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$. Il a été obtenu synthétiquement par plusieurs procédés (Voy. aux généralités sur les alcools primaires et secondaires).

Préparation. Lorsqu'on abandonne du sucre ordinaire dissous dans l'eau en présence d'une certaine quantité de matière organi-

que et de certains sels, dont la levûre a besoin pour se développer, et qu'on ajoute un peu de levûre de bière au liquide, une fermentation s'établit. Cette fermentation, dont le premier effet est de dédoubler le sucre de canne en glucose et en lévulose, lorsque c'est sur du sucre de canne qu'on opère, transforme ensuite ces derniers corps en anhydride carbonique, alcool, alcool propylique, alcool butylique, alcool amylique, glycérine, acide succinique, etc. Cette transformation résulte d'une action vitale. M. Pasteur a démontré rigoureusement que les globules microscopiques dont la levûre est composée, sont de véritables mycodermes, qui vivent aux dépens des substances fermentescibles, et transforment ces dernières en une foule de produits divers. On ne peut donc représenter la transformation du sucre en alcool par aucune équation chimique : toutes celles qu'on établirait seraient toujours trop simples, et par suite erronées.

Généralement, l'alcool se retire du vin (jus de raisin fermenté) ou du produit de la fermentation du jus de betteraves, ou encore du produit de la fermentation de la glucose obtenue par la saccharification de l'amidon, du riz ou d'autres céréales de qualité inférieure.

Pour le retirer de ces liqueurs, on soumet celles-ci à la distillation. L'alcool, qui est plus volatil que l'eau, passe le premier ; et si l'on a, comme dans l'industrie, des appareils disposés de telle façon que les portions les moins volatiles retombent sans cesse dans la chaudière, deux distillations suffisent pour obtenir de l'alcool à 98 centièmes, c'est-à-dire ne renfermant que $\frac{2}{100}$ d'eau.

On ne peut cependant pas lui enlever ces deux derniers centièmes d'eau par la distillation. Pour arriver à ce but, on place dans la cucurbite d'un alambic de la chaux vive que l'on recouvre avec de l'alcool de 0,98. On ajuste le chapiteau sur la cucurbite, on ferme toutes les ouvertures, et l'on abandonne le tout pendant 24 ou 48 heures. La chaux se délite pendant ce temps, et s'empare de l'eau que l'alcool renfermait. Après ce temps on distille. Si le produit distillé n'était pas encore tout à fait anhydre, il faudrait le laisser séjourner pendant 24 heures sur la baryte anhydre dans un ballon de verre bien bouché, et distiller une dernière fois.

L'alcool peut aussi être obtenu par les divers procédés généraux que nous avons décrits, mais aucun de ces procédés, si intéressants au point de vue théorique, ne pourrait devenir industriel.

Pour reconnaître si l'alcool est tout à fait anhydre, on le met en contact avec du sulfate de cuivre, privé par la chaleur de son eau de cristallisation, et par suite tout à fait blanc. Pour peu que l'alcool contienne de l'eau, le sulfate de cuivre prend une légère teinte bleue.

Propriétés. Pur, l'alcool constitue un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur agréable, d'une densité de 0,792 à 20°. Sa saveur, âcre et brûlante, perd beaucoup de son intensité lorsqu'on l'étend d'eau ; il bout à 78°,4 sous la pression de 760^{mm}, il ne se solidifie pas par un froid de — 100°, mais devient pâteux. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 1,6133. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue peu éclairante.

L'alcool se mêle à l'eau en toutes proportions. Le mélange s'accompagne d'un dégagement de chaleur et d'une contraction qui atteint son maximum lorsqu'on ajoute 116 parties d'eau à 100 parties d'alcool.

L'alcool dissout les résines, les éthers, les essences, les alcaloïdes, beaucoup d'acides organiques, le brome, l'iode, un peu de soufre et de phosphore, et certains sels minéraux, tels que le bichlorure de mercure et l'azotate uranique.

L'acide sulfurique s'échauffe considérablement lorsqu'on le mêle à l'alcool. Il faut même toujours avoir soin lorsqu'on fait un tel mélange de verser, l'acide sulfurique dans l'alcool en agitant sans cesse, et non l'alcool dans l'acide sulfurique. Il se produit dans cette réaction de l'acide sulfovinique et de l'eau.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide sulfovinique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Si l'on ajoute de l'eau au mélange, et qu'on le sature ensuite par du carbonate de baryum, il se forme du sulfate de baryum qui se précipite, tandis que du sulfovinate du même métal reste en dissolution. On filtre, et la liqueur filtrée, concentrée d'abord au bain-marie, puis abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer ce sel en beaux cristaux.

Si, au contraire, on chauffe le mélange d'acide sulfurique et d'alcool, il se forme de l'éther qui distille, si la proportion d'acide sulfurique n'est pas trop considérable, et de l'éthylène dans le cas *contraire (voy.* Éthers proprement dits, p. 85).

Les hydracides dirigés à l'état gazeux à travers l'alcool transforment ce corps en chlorure, bromure, iodure ou fluorure d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Acide chlorhydrique. Chlorure d'éthyle. Eau.

Les oxacides minéraux ou organiques s'unissent aussi à l'alcool en éliminant de l'eau et donnent naissance à des éthers composés. Lorsqu'ils sont énergiques, l'action a lieu à froid, comme avec l'acide sulfurique. Lorsqu'ils sont faibles comme l'acide acétique, il faut chauffer leur mélange avec l'alcool dans des tubes scellés à la lampe ou soumettre ce mélange à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique (*voy.* Éthers composés, p. 82).

Le nitrate mercurique n'attaque pas l'alcool, mais lorsqu'on dissout du mercure dans l'acide azotique en présence de l'alcool, il se forme un produit fulminant, le fulminate de mercure, qui sert à la fabrication des capsules.

L'acide chromique solide oxyde assez énergiquement l'alcool pour que le liquide s'enflamme.

Au contact du noir de platine, l'alcool se transforme en acide acétique.

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Oxygène. Acide acétique. Eau.

Il donne de l'acétate de potassium et un dégagement d'hydrogène, lorsqu'on fait passer ses vapeurs sur de la chaux potassée, fortement chauffée.

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OK\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Alcool. Potasse. Acétate de potassium. Hydrogène.

Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse ou de dichromate de potassium, il donne de l'aldéhyde.

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix} + O = \begin{matrix}CH^3\\|\\COH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Oxygène. Aldéhyde. Eau.

Le chlore attaque fortement l'alcool : il se forme de l'acide chlorhydrique et du chloral.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlore.}}{4\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{5\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O}$$

Chauffé avec un peu de potasse et de l'iode il donne de l'iodoforme ; cette réaction est très-sensible et permet de reconnaître des quantités minimes d'alcool.

Plusieurs sels neutres comme l'iodure de mercure, le chlorure d'ammonium et autres, éthérifient l'alcool lorsqu'on les chauffe entre 200° et 300° avec ce liquide dans des tubes scellés à la lampe. Dans le cas du chlorure ammonique, il se forme, outre l'éther, des chlorures d'éthyl-ammonium, de diéthyl-ammonium et de triéthyl-ammonium.

Le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl est un liquide incolore bouillant à 12°,5 ; le bromure C^2H^5Br bout à 40° et l'iodure C^2H^5I à 72° ; ce dernier est très-employé en chimie organique, où il sert à l'introduction du radical éthyle C^2H^5 dans les substances.

Lorsqu'on traite le nitrite d'argent par l'iodure d'éthyle on obtient un isomère du nitrite d'éthyle, le nitréthane $C^2H^5.AzO^2$, qui doit être considéré comme un produit nitré de l'éthane, car il donne de l'éthylamine sous l'influence de l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Nitréthane.}}{C^2H^5.AzO^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3H^2} = \underset{\text{Éthylamine.}}{C^2H^5.AzH^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

Alcoométrie. Les liquides spiritueux, eau-de-vie, liqueurs, vins, esprits, sont généralement évalués d'après la quantité d'alcool pur qu'ils renferment. On donne le nom d'alcoométrie à l'ensemble des opérations qui sont nécessaires pour déterminer leur richesse en alcool.

Le procédé alcoométrique le plus usité est fondé sur les différences de densité de l'alcool suivant qu'il est pur ou mêlé d'eau, et selon les proportions dans lesquelles on fait le mélange. Gay-Lussac a construit un aréomètre, dont la graduation est telle que plongé dans un tel mélange, il indique immédiatement sa teneur en alcool. Toutefois, comme les indications de cet instrument varient avec la température, et qu'il a été gradué pour la température de 15°, il faut, lorsqu'on opère à une température plus haute ou plus basse, faire subir une correction aux indications qu'il fournit. On y parvient à l'aide d'une table de correction calculée par Gay-Lussac. On peut du reste calculer soi-même cette correction, à défaut

de table, à l'aide de la formule $x = c \pm 0,4t$, dans laquelle x exprime la richesse en alcool du liquide, c le degré observé à l'aréomètre de Gay-Lussac et t, le nombre de degrés qui sépare de 15° la température observée ; on retranche le second membre du premier, quand la température est supérieure à 15°, on l'y ajoute dans le cas contraire.

Si le liquide dont on veut déterminer la richesse en alcool ne

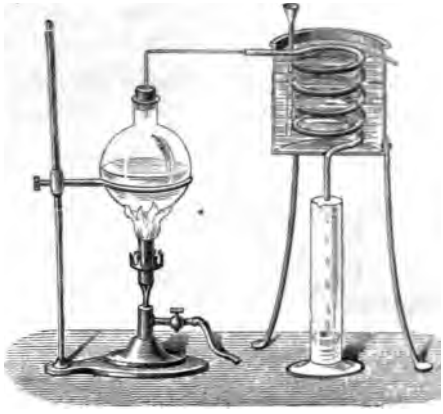


Fig. 52.

contient pas exclusivement de l'alcool et de l'eau, si par exemple, il tient en dissolution des matières solides qui puissent influer sur sa densité, le procédé précédent cesse d'être directement applicable. Pour pouvoir l'employer, il faut commencer par soumettre le liquide à une distillation, afin de se débarrasser des substances étrangères. On recueille généralement le quart du liquide à la distillation, et l'on additionne la partie distillée d'une quantité d'eau pure capable de ramener son volume à celui de la liqueur primitive. On opère alors avec l'alcoomètre comme nous venons de le dire. On pourrait aussi ne pas additionner le liquide distillé d'eau, et en prendre immédiatement le degré, mais alors pour rapporter le degré observé à celui de la liqueur que l'on examine, il faudrait le diviser par 4, si l'on a recueilli exactement le quart ; par 3, si l'on a recueilli le tiers, etc.

Dans le commerce, on vend un appareil formé d'un petit bal-

lon fermé par un bouchon de caoutchouc, auquel est adapté un tube qui relie le ballon à un petit réfrigérant en forme de serpentin. Ce ballon est maintenu à l'aide d'un support *ad hoc*, et chauffé au moyen d'une lampe à gaz ou à alcool. Cet appareil est extrêmement commode pour les personnes qui ont souvent des déterminations alcoométriques à faire, il est représenté *figure* 52.

Appendice à l'alcool éthylique.

Oxyde d'éthyle (éther) $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. — *Préparation.* Pour obtenir l'éther proprement dit de l'alcool ordinaire, on remplit à moitié une cornue tubulée d'un mélange de 5 parties d'alcool de 90 cen-

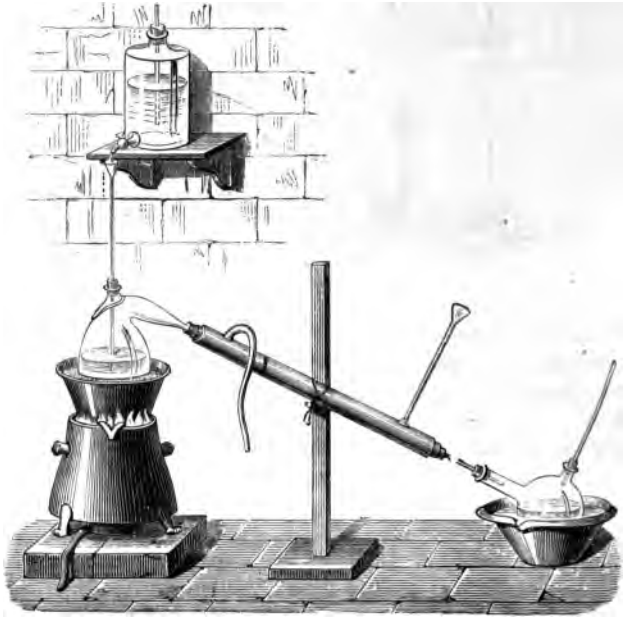


Fig. 55

tièmes et de 9 parties d'acide sulfurique concentré. Le col de cette cornue est mis en communication avec un appareil propre à condenser les vapeurs et bien refroidi, tandis que sa tubulure supé-

rieure communique, par le moyen d'un tube à robinet, avec la tubulure inférieure d'un grand vase plein d'alcool (*fig.* 53) ; la cornue étant chauffée dans un bain de sable, de l'éther commence à distiller. On fait alors arriver dans le mélange chaud une quantité d'alcool approximativement égale à celle qui distille à l'état d'éther et d'eau ; l'opération peut être continuée ainsi jusqu'à ce que, par suite des réactions secondaires, le liquide de la cornue ait perdu ses propriétés éthérifiantes, ce qui exige un temps fort long.

Nous avons déjà vu, en nous occupant des éthers en général, la théorie de cette réaction (p. 85).

L'éther obtenu comme nous venons de le dire n'est point encore pur, il est mêlé d'eau et d'alcool, on le purifie en l'agitant plusieurs fois avec l'eau qui le dissout peu, et qui s'empare de l'alcool. On dessèche ensuite l'éther sur du chlorure de calcium, et finalement on le distille. Pour l'avoir tout à fait anhydre, le mieux est de l'abandonner pendant assez longtemps sur des morceaux de sodium.

Propriétés. — L'éther pur est un liquide incolore, limpide, extrêmement mobile, d'une saveur brûlante d'abord, fraîche ensuite et d'une odeur agréable. Sa densité est de 0,723 à l'état liquide, et de 2,586 à l'état de vapeur. Il est très-réfringent, bout à 35°,6, et se solidifie à 31° au-dessous de 0° en lamelles brillantes. L'éther se mélange à l'alcool en toutes proportions, mais ne se dissout que dans 9 fois son volume d'eau ; il dissout très-bien les essences, les résines, les hydrocarbures, les corps gras et en général les substances fortement carbonées. Il dissout un peu le soufre et le phosphore, et parmi les sels minéraux, le chlorure mercurique et l'azotate uranique.

L'éther est très-inflammable, sa vapeur mélangée à l'air forme un mélange détonant ; aussi, vu sa grande volatilité, est-il toujours dangereux de le transvaser dans une pièce où se trouvent des corps en combustion.

L'acide sulfurique concentré dissout l'éther en s'échauffant et transforme ce corps en acide éthyl-sulfurique.

La même transformation s'opère lorsqu'on chauffe l'éther en vase clos à 160°, avec de l'acide sulfurique étendu.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Éther.}}{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique (sulfovinique).}}{2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O}$$

Nous ne nous arrêterons pas sur les autres propriétés chimiques de l'éther, qui ont été suffisamment développées au sujet des éthers proprement dits des alcools primaires monatomiques en général (p. 87).

L'éther jouit comme le chloroforme de propriétés anesthésiques, c'est même de lui que l'on se servait dans le principe. Mais comme, vu sa grande volatilité, il est plus difficile à administrer et comme, en outre, il exige un temps plus long que le chloroforme pour amener l'anesthésie, il a été définitivement abandonné depuis la découverte de ce dernier corps. On l'administre à l'intérieur comme antispasmodique, soit mélangé à l'eau, soit en petites capsules gélatineuses.

Alcool propylique primaire $C^3H^7.OH = CH^3 - CH^2 - CH^2OH$. Il se forme en petite quantité dans la fermentation de la glucose et peut être isolé par un grand nombre de distillations fractionnées des portions un peu moins volatiles que l'alcool ordinaire. Il bout à 97° et offre les mêmes réactions que l'alcool, son homologue inférieur. Traité par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique faible, il donne de l'aldéhyde et de l'acide propioniques.

Alcool butylique primaire, normal

$$C^4H^9.OH = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2.OH.$$

On l'obtient en traitant par l'hydrogène naissant, l'aldéhyde ou le chlorure ou l'anhydride butyrique. Il constitue un liquide incolore, bouillant à 115°, qui possède une odeur particulière.

Ses réactions sont identiques à celles de ses homologues inférieurs; le mélange oxydant formé de dichromate potassique et d'acide sulfurique étendu le convertit d'abord en aldéhyde butyrique, puis en acide butyrique.

$$\underset{\text{Alcool butylique.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Aldéhyde butyrique.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ COH \end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Alcool butylique.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}$$

Alcool butylique primaire, non normal (syn. *alcool butylique de fermentation ou isobutylique*)

$$C^4H^9.OH = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH^2.OH.$$

Il a été découvert par M. Wurtz parmi les produits de la fermentation de la glucose, où il se trouve en petite quantité. Il bout à 109° et possède une odeur forte, rappelant celle de l'alcool amylique de fermentation. Sous l'influence des oxydants il fournit successivement de l'aldéhyde et de l'acide isobutyriques.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - COH \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CO.OH$$

Aldéhyde isobutyrique. Acide isobutyrique.

L'isomérie de cet alcool avec l'alcool butylique normal se poursuit donc jusque dans ses produits d'oxydation ; il en est de même de tous les dérivés de ces deux alcools.

Alcool amylique primaire et normal (syn. *alcool pentylique primaire*) $C^5H^{11}.OH = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2.OH$. Il se forme dans l'hydrogénation de l'aldéhyde valérique normale obtenue au moyen de l'acide valérique normal (voy. *acides et aldéhydes*). C'est un liquide incolore bouillant à 137° que les oxydants transforment d'abord en aldéhyde, ensuite en acide valérique normal.

Alcool amylique primaire, non normal

$$C^5H^{11}.OH = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH - CH^2 - CH^2.OH.$$

— *Préparation*. Lorsque dans la fabrication de l'alcool ordinaire, on a extrait des liqueurs fermentées la totalité ou tout au moins la majeure partie de l'alcool qu'elles contiennent, on a un résidu qui bout à une température plus élevée, et qui renferme les alcools propylique, butylique et amylique. Ce dernier est de beaucoup le plus abondant des trois. En soumettant ce résidu à la distillation fractionnée, et en recueillant ce qui passe de 128 à 132°, on obtient l'alcool amylique pur.

Propriétés. L'hydrate d'amyle est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur *sui generis*, d'une saveur âcre et brûlante. Ses vapeurs produisent un serrement de poitrine suivi de toux, lorsqu'on les respire. Sa densité est de 0,8111, et sa densité de vapeur de 3,147 ; il tache le papier, mais la tache ne persiste pas ; il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, au-dessus de laquelle il vient

surnager à la manière de l'huile, il se dissout au contraire avec facilité dans l'alcool, l'éther et les diverses essences ; il se prend en lames cristallines lorsqu'on le refroidit à — 22°.

L'alcool amylique dévie généralement à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée, mais ce n'est pas un corps homogène ; d'après les travaux de M. Pasteur, c'est un mélange d'une variété inactive et d'une variété active. L'alcool amylique actif distille environ 2° plus bas que l'alcool inactif ; c'est pourquoi, au lieu de présenter un point d'ébullition constant, l'alcool amylique purifié par simple rectification, passe entre 129° et 132°.

Les vapeurs d'alcool amylique dirigées à travers un tube chauffé au rouge donnent de l'éthylène, du propylène, du butylène et de l'amylène.

L'alcool amylique brûle facilement avec une flamme bleue. En présence du noir de platine, il se convertit en acide valérique. Chauffé avec un mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium, il fournit de l'aldéhyde et ensuite de l'acide valérique.

$$\underset{\text{Hydrate d'amyle.}}{C^5H^{11}.OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{C^5H^{10}O}$$

$$\underset{\text{Hydrate d'amyle.}}{C^5H^{11}.OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide valérique.}}{C^5H^9O.OH}$$

L'acide sulfurique concentré dissout facilement l'alcool amylique en dégageant de la chaleur ; si l'on ajoute de l'eau au mélange et qu'on sature par du carbonate de baryum, du sulfate barytique se précipite, et il reste en dissolution du sulfamylate de baryum, qui cristallise par l'évaporation de la liqueur :

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide amylsulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O.C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

C'est en soumettant ce sel à des cristallisations répétées que M. Pasteur a pu séparer celui qui provient de l'alcool inactif de celui qui provient de l'alcool actif (lévogyre). Ce dernier sel est plus soluble dans l'eau et reste par conséquent dans les eaux-mères du premier. Pour obtenir ensuite les alcools à l'état de liberté il suffit de précipiter le sulfamylate de baryum par l'acide sulfurique *pour mettre* l'acide amylsulfurique en liberté, et ce dernier distillé *avec l'eau fournit* l'alcool amylique.

$$SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O.C^5H^{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide amyl-sulfurique. — Eau. — Acide sulfurique. — Hydrate d'amyle.

Lorsqu'on distille la solution de l'hydrate d'amyle dans l'acide sulfurique concentré, on obtient de l'oxyde d'amyle, de l'amylène et des hydrocarbures divers.

On obtient également de l'amylène mêlé d'hydrure d'amyle, et des homologues supérieurs de ces deux corps, en distillant une solution de chlorure de zinc dans l'alcool amylique.

Sous l'influence des oxacides et des hydracides, l'alcool amylique s'éthérifie à la manière des autres alcools.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\dot{H}\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^{11}Cl$$

Alcool amylique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Chlorure d'amyle.

Chauffé avec de la chaux potassée à 220°, l'hydrate d'amyle se convertit en valérate de potassium en dégageant de l'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Hydrate d'amyle. — Potasse. — Valérate de potassium. — Hydrogène.

Le potassium et le sodium se dissolvent dans l'alcool amylique en donnant lieu à la formation d'amylates métalliques et à un dégagement d'hydrogène.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\K\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Alcool amylique. — Potassium. — Amylate de potassium. — Hydrogène.

Ce corps traité par l'iodure d'amyle fournit de l'oxyde d'amyle et de l'iodure de potassium.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}$$

Amylate de potassium. — Iodure d'amyle. — Oxyde d'amyle. — Iodure de potassium.

Le chlore agit sur l'hydrate d'amyle comme sur tous les autres alcools, c'est-à-dire qu'il lui enlève deux atomes d'hydrogène et donne des produits de substitution dérivés de l'aldéhyde ainsi formée.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\H\end{matrix}\right\}O + 3\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^5H^8Cl^2O$$

Alcool amylique. — Chlore. — Acide chlorhydrique. — Chloramylal.

Alcool allylique[1] $C^3H^5.OH = CH^2 = CH - CH^2.OH$. C'est le seul alcool primaire connu de la série $C^nH^{2n}O$. MM. Tollens et Henninger ont indiqué un moyen très-simple pour le préparer, qui est basé sur la décomposition de l'éther monoformique de la glycérine par la chaleur.

$$\begin{matrix}CH^2.OCHO\\|\\CH.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix} = CO^2 + H^2O + \begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

Éther monoformique de la glycérine. — Anhydride carbonique. — Eau. — Alcool allylique.

Pour le préparer il suffit de distiller de la glycérine avec de l'acide formique concentré, ou avec de l'acide oxalique qui donne de l'acide formique par sa décomposition, et de recueillir à part la portion qui passe entre 190° et 250°. Il se produit dans cette réaction l'éther monoformique de la glycérine, qui à la température élevée de 220 — 250° se dédouble comme l'exprime l'équation indiquée plus haut. Le produit de la réaction traité par la potasse pour saponifier une petite quantité de formiate d'allyle qui se forme toujours, fournit par la distillation l'alcool allylique sous forme d'un liquide incolore d'une odeur forte, caractéristique, qui irrite les yeux. Il bout à 97° et se dissout en toutes proportions dans l'eau. En tant que corps non saturé il fixe deux atomes d'un radical monatomique et donne une série de dérivés identiques ou isomériques avec les éthers de la glycérine.

$$\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CH^2.OH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH^2.Cl\\|\\CHCl\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

Alcool allylique. — Chlore. — Bichlorure d'alcool allylique isomérique avec la dichlorhydrine de la glycérine.

Chose curieuse, l'alcool allylique ne fixe pas l'hydrogène naissant; cet élément possède moins d'affinité pour le carbone que les deux

[1] *Alcool allylique* parce que l'essence d'ail est le sulfure de son radical.

atomes de carbone voisins qui échangent deux atomicités, en possèdent l'un pour l'autre. L'alcool allylique fournit des éthers simples et composés comme les autres alcools primaires.

L'iodure d'allyle, C^3H^5I, s'obtient facilement lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur l'alcool allylique employé en excès. Il se produit encore, et c'est par ce moyen qu'on l'a préparé au début, dans l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine. C'est un liquide incolore bouillant à 101°, qui brunit très-vite à la lumière.

Traité en solution alcoolique par le zinc et de l'acide chlorhydrique il donne du propylène en échangeant son atome d'iode contre un atome d'hydrogène.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2.I \end{array} + \left.\begin{array}{c} Cl \\ H \end{array}\right\} + Zn = \left.\begin{array}{c} Zn \\ Cl \\ I \end{array}\right\} + \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Iodure d'allyle. — Acide chlorhydrique. — Zinc. — Chloro-iodure de zinc. — Propylène.

ALCOOLS MONATOMIQUES SECONDAIRES.

Dans les alcools monatomiques secondaires l'oxhydryle OH est fixé à un atome de carbone qui se trouve en relation avec deux atomes de carbone, qui, par conséquent, n'est combiné qu'avec un atome d'hydrogène. Les alcools secondaires renferment donc le groupement

$$\overset{|}{\underset{|}{CH.OH}}.$$

On peut les obtenir par différents procédés :

Premier procédé. On soumet une acétone à l'action de l'hydrogène naissant développé au moyen de l'amalgame de sodium.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Acétone ordinaire. — Hydrogène. — Alcool propylique secondaire ou isopropylique.

Deuxième procédé. Les hydrogènes carbonés qui jouent le rôle de radicaux d'atomicité paire peuvent s'unir, selon leur capacité de

saturation, à une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. Si on les combine à une seule molécule de ces acides, on obtient des chlorures, bromures ou iodures d'alcools secondaires.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array} + \left.\begin{array}{l} Cl \\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Propylène. Acide chlorhydrique. Chlorure d'isopropyle.

On transforme ensuite ces éthers en alcools secondaires par l'action successive de l'acétate d'argent et de la potasse (voy. p. 77).

On peut encore transformer ces hydrocarbures en alcools en les combinant à l'acide sulfurique plus ou moins concentré suivant l'altérabilité des hydrocarbures, et distillant ensuite le produit avec de l'eau. Il faut admettre, qu'il se forme d'abord l'éther sulfurique acide de l'alcool, qui est ensuite décomposé par l'eau avec mise en liberté de l'alcool, mais jusqu'ici on n'est parvenu à isoler cet éther acide, que dans le cas de l'éthylène.

$$SO^{2''}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. + C^3H^6 = SO^{2''}\left\{\begin{array}{l} O.C^3H^7 \\ OH \end{array}\right.$$

Acide sulfurique. Propylène. Acide isopropyl-sulfurique inconnu.

$$SO^{2''}\left\{\begin{array}{l} O.C^3H^7 \\ OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O = SO^{2''}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} C^3H^7 \\ H \end{array}\right\}O$$

Acide isopropyl-sulfurique. Eau. Acide sulfurique. Alcool isopropylique.

Troisième procédé. On obtient encore les alcools monatomiques secondaires à l'aide des glycols; il suffit pour cela de soumettre les monochlorhydrines de ces corps à l'action de l'hydrogène naissant; le chlore est remplacé par l'hydrogène et l'alcool cherché prend naissance :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\}$$

Monochlorhydrine du propylglycol. Hydrogène. Alcool isopropylique. Acide chlorhydrique.

Quatrième procédé. Lorsqu'on traite l'ammoniaque par de l'acide , on obtient de l'eau et de l'azote libre :

atomes de carbone voisins qui échangent deux atomicités, en possèdent l'un pour l'autre. L'alcool allylique fournit des éthers simples et composés comme les autres alcools primaires.

L'iodure d'allyle, C^3H^5I, s'obtient facilement lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur l'alcool allylique employé en excès. Il se produit encore, et c'est par ce moyen qu'on l'a préparé au début, dans l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine. C'est un liquide incolore bouillant à 101°, qui brunit très-vite à la lumière.

Traité en solution alcoolique par le zinc et de l'acide chlorhydrique il donne du propylène en échangeant son atome d'iode contre un atome d'hydrogène.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2.I \end{array} + \left.\begin{array}{c} Cl \\ H \end{array}\right\} + Zn = \left.\begin{array}{c} Zn \\ Cl \\ I \end{array}\right\} + \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Iodure d'allyle. Acide chlorhydrique. Zinc. Chloro-iodure de zinc. Propylène.

ALCOOLS MONATOMIQUES SECONDAIRES.

Dans les alcools monatomiques secondaires l'oxhydryle OH est fixé à un atome de carbone qui se trouve en relation avec deux atomes de carbone, qui, par conséquent, n'est combiné qu'avec un atome d'hydrogène. Les alcools secondaires renferment donc le groupement

$$\begin{array}{c} | \\ CH.OH. \\ | \end{array}$$

On peut les obtenir par différents procédés :

Premier procédé. On soumet une acétone à l'action de l'hydrogène naissant développé au moyen de l'amalgame de sodium.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Acétone ordinaire. Hydrogène. Alcool propylique secondaire ou isopropylique.

Deuxième procédé. Les hydrogènes carbonés qui jouent le rôle de radicaux d'atomicité paire peuvent s'unir, selon leur capacité de

saturation, à une ou plusieurs molécules d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique. Si on les combine à une seule molécule de ces acides, on obtient des chlorures, bromures ou iodures d'alcools secondaires.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array} + \left.\begin{array}{c} Cl \\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Propylène. Acide chlorhydrique. Chlorure d'isopropyle.

On transforme ensuite ces éthers en alcools secondaires par l'action successive de l'acétate d'argent et de la potasse (voy. p. 77).

On peut encore transformer ces hydrocarbures en alcools en les combinant à l'acide sulfurique plus ou moins concentré suivant l'altérabilité des hydrocarbures, et distillant ensuite le produit avec de l'eau. Il faut admettre, qu'il se forme d'abord l'éther sulfurique acide de l'alcool, qui est ensuite décomposé par l'eau avec mise en liberté de l'alcool, mais jusqu'ici on n'est parvenu à isoler cet éther acide, que dans le cas de l'éthylène.

$$SO^{2''}\left\{\begin{array}{c} OH \\ OH \end{array}\right. + C^3H^6 = SO^{2''}\left\{\begin{array}{c} O.C^3H^7 \\ OH \end{array}\right.$$

Acide sulfurique. Propylène. Acide isopropyl-sulfurique inconnu.

$$SO^{2''}\left\{\begin{array}{c} O.C^3H^7 \\ OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\}O = SO^{2''}\left\{\begin{array}{c} OH \\ OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{c} C^3H^7 \\ H \end{array}\right\}O$$

Acide isopropyl-sulfurique. Eau. Acide sulfurique. Alcool isopropylique.

Troisième procédé. On obtient encore les alcools monatomiques secondaires à l'aide des glycols; il suffit pour cela de soumettre les monochlorhydrines de ces corps à l'action de l'hydrogène naissant; le chlore est remplacé par l'hydrogène et l'alcool cherché prend naissance :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ Cl \end{array}\right\}$$

Monochlorhydrine du propylglycol. Hydrogène. Alcool isopropylique. Acide chlorhydrique.

Quatrième procédé. Lorsqu'on traite l'ammoniaque par de l'acide *azoteux, on obtient* de l'eau et de l'azote libre :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}$$

Ammoniaque. Acide azoteux. Eau. Azote.

Or, si l'on suppose qu'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque soit remplacé par un radical d'alcool, comme cela a lieu dans les ammoniaques composées, il est évident qu'une des deux molécules d'eau qui se forment dans la réaction devra avoir un de ses atomes d'hydrogène remplacé par le même radical :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}$$

Éthylamine. Acide azoteux Eau. Alcool Azote.

Dans ce cas, l'alcool obtenu se transforme, au contact de l'excès d'acide azoteux, en éther azoteux, et l'on est toujours obligé de compléter l'opération en décomposant l'éther ainsi formé par la potasse.

Ce procédé qui donne l'alcool primaire dans le cas de la méthylamine et de l'éthylamine, donne des alcools secondaires pour la propylamine et les homologues supérieurs. La réaction n'est pas normale et ne peut être expliquée qu'en admettant qu'il se fait une transposition moléculaire, un disloquement et une reconstitution successive de la molécule du radical alcoolique.

Le deuxième et le troisième mode de formation des alcools secondaires donnent l'alcool primaire dans la série éthylique. Ce résultat s'explique très-facilement si nous nous rappelons que théoriquement il ne peut pas exister d'isomère de l'alcool éthylique; l'expérience vient donc confirmer ici, comme dans bien d'autres cas, d'une manière éclatante, les conclusions de la théorie.

Propriétés des alcools secondaires. 1° *Action des oxydants.* La propriété caractéristique des alcools secondaires est de donner, lorsqu'on les oxyde une acétone incapable de se transformer ultérieurement en un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone, au lieu d'une aldéhyde qui jouisse de cette propriété. Ainsi, tandis que l'alcool propylique se convertit par oxydation d'abord en aldéhyde propionique, puis en acide propionique, l'alcool isopropylique fournit de l'acétone, qui par une oxydation ultérieure se *scinde en acides acétique* et formique

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array} + O = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Alcool isopropylique. Oxygène. Eau. Acétone ordinaire.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + O^3 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acétone. Oxygène. Acide acétique. Acide formique.

Ce mode d'oxydation s'explique facilement. La transformation d'un alcool en acide provient de la substitution de O'' à H^2, dans le voisinage du groupe OH.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Alcool éthylique. Acide acétique.

Or, dans les alcools secondaires, une telle substitution est impossible, attendu que dans le voisinage de l'oxhydryle, il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène.

2° *Action des déshydratants.* Sous l'influence des corps avides d'eau les alcools secondaires perdent facilement H^2O et donnent naissance à un hydrocarbure

$$C^3H^8O = C^3H^6 + H^2O$$

Alcool isopropylique. Propylène. Eau.

Jusqu'ici on n'a pas observé la formation d'un éther proprement dit dans cette réaction.

3° *Action de la chaleur.* La chaleur seule dédouble la plupart des alcools secondaires en eau et en hydrocarbure.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O$$

Alcool isobutylique. Butylène. Eau.

En général les dérivés des alcools secondaires possèdent une grande

tendance à retourner à l'hydrocarbure non-saturé, dont ces alcools dérivent.

4° Quant à l'action des bromures, chlorures et iodures de phosphore, des métaux alcalins et des acides, nous pourrions presque répéter ici ce que nous avons dit aux généralités sur les alcools primaires et leurs éthers; nous nous contenterons donc de n'indiquer que les quelques différences qu'on a observées.

On n'est pas encore parvenu à préparer des éthers sulfuriques acides des alcools secondaires.

Dans l'action des acides sur les alcools secondaires, il y a toujours formation d'une certaine quantité de l'hydrocarbure non saturé correspondant.

Les iodures, bromures, etc., de ces alcools réagissent plus facilement sur les sels d'argent, de potassium, etc., que les iodures des alcools primaires; ici encore il y a toujours formation d'hydrocarbure. Avec la potasse alcoolique les iodures donnent de l'iodure de potassium, de l'eau et l'hydrocarbure diatomique.

$$C^5H^{11}I + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^5H^{10} + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Iodure d'amyle secondaire. — Potasse. — Amylène. — Iodure de potassium. — Eau.

Le peu de stabilité des dérivés des alcools secondaires avait porté M. Wurtz à considérer les alcools obtenus au moyen des hydrocarbures diatomiques comme différents des véritables alcools secondaires et à les réunir dans une classe spéciale, sous le nom de *pseudo-alcools*.

Dans les alcools ordinaires tous les atomes d'hydrogène, moins ceux qui sont typiques, sont directement unis au carbone, tandis que les atomes d'hydrogène typique sont combinés aux atomes d'oxygène qui saturent le carbone par une de leurs affinités. Dans les pseudo-alcools, d'après M. Wurtz, il en serait de même, seulement il y aurait, dans le radical, un atome d'hydrogène qui serait plus faiblement uni au carbone que dans les alcools, et par cela même pourrait se détacher facilement. Par conséquent, bien qu'on ne puisse pas considérer les pseudo-alcools comme des combinaisons directes d'eau et d'un hydrocarbure, ces corps se comportent comme s'ils étaient tels. On peut, conformément à cette hypothèse, les représenter par des formules rationnelles analogues à la

suivante, que M. Wurtz propose pour le pseudo-alcool amylique : $\left.\begin{matrix}[(C^5H^{10})H]' \\ H\end{matrix}\right\} O$.

Il est probable, qu'il n'y a pas de différence dans la constitution des alcools secondaires et des pseudo-alcools et que le peu de stabilité et la tendance de retourner aux hydrocarbures qui leur ont donné naissance, tient à la constitution de ces hydrocarbures mêmes. Nous les classerons donc avec les alcools secondaires.

Alcools monatomiques secondaires actuellement connus. — Les alcools monatomiques secondaires actuellement connus sont les suivants :

ALCOOLS SATURÉS $C^nH^{2n+2}O$

Alcools normaux

L'alcool isopropylique :

$$C^3H^8O = CH^3 - CH.OH - CH^3$$

L'alcool isobutylique ou hydrate de butylène de M. de Luynes :

$$C^4H^{10}O = CH^3 - CH^2 - CH.OH - CH^3$$

L'alcool isoamylique de M. Friedel :

$$C^5H^{12}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH.OH - CH^3.$$

L'alcool β-hexylique de MM. Wanklyn et Erlenmeyer :

$$C^6H^{14}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH.OH - CH^3$$

Alcools non normaux

L'alcool pseudoamylique de M. Wurtz :

$$C^5H^{12}O = \begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!> CH - CH.OH - CH^3$$

L'hydrate d'octylène :

$$C^8H^{18}O = \begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!> CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH.OH - CH^3$$

ALCOOL NON SATURÉ. Alcool de la série $C^nH^{2n}O$.

On n'en connait qu'un.

L'alcool acétylénique :

$$C^2H^4O = CH^2 = CH.OH.$$

Alcool isopropylique $C^3H^8O = CH^3 - CH.OH - CH^3$. On l'obtient par hydrogénation de l'acétone ordinaire; on mélange l'acétone avec beaucoup d'eau et l'on ajoute peu à peu de l'amalgame de sodium. L'hydrogène développé par la décomposition de l'eau par le sodium se fixe alors sur l'acétone et la convertit en alcool isopropylique. Au bout de quelques jours une couche de liquide s'est séparée à la surface du mélange; on la décante, on la sèche au moyen de carbonate de potassium et on la soumet à la distillation fractionnée. L'alcool isopropylique passe à 86°. C'est un liquide incolore d'une odeur alcoolique particulière, d'une densité de 0,791 à 15°; un froid de −20° ne le solidifie pas.

A l'alcool isopropylique correspondent des éthers simples, de nombreux éthers composés contenant des radicaux acides ou renfermant des radicaux alcooliques. Dans la plupart des réactions qui donnent naissance à ces composés, la tendance des alcools secondaires de retourner aux hydrocarbures diatomiques dont ils dérivent est très-manifeste; on obtient presque toujours une certaine quantité de propylène provenant du dédoublement du dérivé isopropylique. Ainsi lorsqu'on traite l'iodure d'isopropyle par le butyrate d'argent, il se passe deux réactions parallèles, qu'on peut représenter par les équations suivantes :

$$1^\circ \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHI \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ Ag \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} I \\ Ag \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OC^4H^7O \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Iodure d'isopropyle. — Butyrate d'argent. — Iodure d'argent. — Butyrate d'isopropyle.

$$2^\circ \quad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHI \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ Ag \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} I \\ Ag \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Iodure d'isopropyle. — Butyrate d'argent. — Iodure d'argent. — Propylène — Acide butyrique.

Soumis à l'action des oxydants l'alcool isopropylique ne fournit pas d'aldéhyde, mais bien de l'acétone ordinaire.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Alcool *isopropylique.* — Oxygène. — Eau. — Acétone ordinaire.

Cette réaction est exactement inverse de celle qui donne naissance à l'alcool isopropylique.

ALCOOLS MONATOMIQUES TERTIAIRES.

L'oxhydryle de ces alcools est uni à un atome de carbone qui se trouve en relation avec trois atomes de carbone, qui, par conséquent, n'est plus combiné avec de l'hydrogène. Les alcools tertiaires contiennent donc le groupe

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH.$$

Le premier terme de la série des alcools tertiaires est l'alcool butylique tertiaire ou triméthyl-carbinol (*).

(*) On peut considérer les alcools comme résultant de la substitution de radicaux hydrocarbonés monatomiques à l'hydrogène de l'alcool méthylique ou *carbinol*

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H \end{array}$$

Si cette substitution se fait à un seul atome d'hydrogène, nous obtenons un alcool primaire; la formule

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C^2H^5-C-OH \\ | \\ H \end{array}$$

représente l'alcool méthylique éthylé ou *éthyl-carbinol*, qui n'est autre que l'alcool propylique primaire.

Si la substitution porte sur deux atomes d'hydrogène, nous obtenons un alcool secondaire

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^2H^5-C-OH \\ | \\ H \end{array}$$

Méthyl-éthyl-carbinol identique
avec l'alcool butylique secondaire.

Enfin si nous effectuons cette substitution trois fois, nous arrivons aux alcools tertiaires :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^2H^5-C-OH \\ | \\ C^3H^7 \end{array}$$

Méthyl-éthyl-propyl-carbinol.

Cette manière claire de représenter les alcools est due à M. Kolbe, qui le premier avait divisé les alcools en primaires, secondaires et tertiaires.

Il a été obtenu par M. Butlerow, qui l'a préparé en faisant agir le zinc-méthyle sur le chlorure de carbonyle ou sur le chlorure d'acétyle, et en soumettant le produit ainsi obtenu à l'action de l'eau.

Dans les deux cas il se produit de l'acétone dans une première phase de la réaction.

$$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\O\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn''} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Acétone ordinaire.}}{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\O\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^3\\Cl\\O\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn''} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn''} + \underset{\text{Acétone ordinaire.}}{2\left(C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\O\end{matrix}\right.\right)}$$

Dans une seconde phase de la réaction, l'acétone ainsi formée, fixe directement une molécule de zinc-méthyle, en vertu d'une réaction semblable à celle qui fournit l'alcool isopropylique par fixation d'une molécule d'hydrogène sur l'acétone, et donne un composé cristallisé,

$$\underset{\text{Acétone.}}{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\O\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn''} = \underset{\text{Nouveau composé.}}{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\O-Zn''(CH^3)'\end{matrix}\right.}$$

Enfin ce corps cristallisé se décompose, lorsqu'on le traite par l'eau en donnant de l'hydrate de zinc, du méthane et du triméthylcarbinol.

$$\underset{\text{Nouveau composé.}}{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\O-Zn''(CH^3)'\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Triméthyl-carbinol.}}{C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Méthane.}}{CH^4}$$

Les autres alcools tertiaires ont été préparés en remplaçant le chlorure d'acétyle par du chlorure de propionyle ou de butyryle, ou le zinc-méthyle par le zinc-éthyle.

Les alcools tertiaires actuellement connus sont les suivants :

Le triméthyl-carbinol. . . . . $C\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}\right. = C^4H^{10}O$.

Le diméthyl-éthyl-carbinol. . . . $C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^2H^5\\OH\end{cases} = C^5H^{12}O$

Le méthyl-diéthyl-carbinol. . . . . $C\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\C^2H^5\\OH\end{cases}$

Le propyl-diméthyl-carbinol. . . . $C\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\\CH^3\\OH\end{cases} = C^6H^{14}O$

Le diméthyl-isobutyl-carbinol. . . $C\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^4H^9\\OH\end{cases} = C^7H^{16}O$

Le propyl-diéthyl-carbinol. . . . . $C\begin{cases}C^3H^7\\C^2H^5\\C^2H^5\\OH\end{cases} = C^8H^{18}O$

Propriétés. Les propriétés des alcools monatomiques tertiaires ont été jusqu'ici peu étudiées. On sait seulement que l'action exercée sur eux par les agents oxydants les distingue nettement des alcools primaires et secondaires.

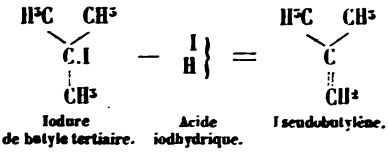
Les alcools primaires donnent, en s'oxydant, une aldéhyde et un acide, les alcools secondaires fournissent dans ces conditions une acétone. Tous ces produits dérivés renferment autant d'atomes de carbone que l'alcool générateur. Les alcools tertiaires, au contraire, se scindent dans l'oxydation et produisent des corps dont la molécule contient moins de carbone que celle de l'alcool générateur. Ainsi, le triméthyl-carbinol se transforme, sous l'influence des agents d'oxydation, en un mélange d'acides acétique et propionique en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique.

Triméthyl-carbinol. (Syn. *Alcool butylique tertiaire*). Pour le préparer, on ajoute très-lentement et avec beaucoup de précaution du chlorure d'acétyle à du zinc-méthyle en excès, et l'on abandonne le mélange pendant quelques jours; il se dépose alors le corps cristallisé qui résulte de la fixation d'une molécule de zinc-méthyle sur l'acétone. Finalement on n'a qu'à ajouter de l'eau et à distiller pour obtenir le triméthyl-carbinol.

Cet alcool constitue une substance cristallisée en grandes lames

incolores, qui fondent à 25°; il bout à 82° et possède une odeur camphrée particulière.

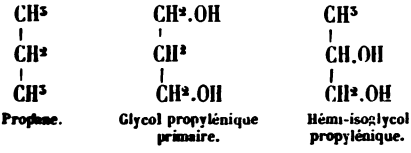
Les éthers iodhydrique et bromhydrique correspondants perdent très-facilement de l'acide iodhydrique ou bromhydrique et fournissent du pseudobutylène.



ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

Les glycols ou alcools diatomiques dérivent des hydrocarbures par la substitution de deux oxhydryles à deux atomes d'hydrogène.

La substitution des deux oxhydryles pouvant se faire aux différentes places de la molécule de l'hydrocarbure, nous aurons ici, comme pour les alcools monatomiques des glycols primaires, secondaires ou isoglycols et tertiaires ou pseudoglycols, mais la théorie laisse aussi prévoir des glycols mixtes, primaires-secondaires ou hémi-isoglycols, primaires-tertiaires ou hémi-pseudoglycols et enfin secondaires-tertiaires ou iso-pseudoglycols. Les exemples suivants exprimeront mieux notre pensée ; le propane fournira les deux glycols suivants :



Au butane normal correspondent quatre glycols isomères.

CH^3	$CH^2.OH$	CH^3	CH^3	CH^3
CH^2	CH^2	$CH.OH$	CH^2	$CH.OH$
CH^2	CH^2	CH^2	$CH.OH$	$CH.OH$
CH^3	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	CH^3
Butane normal.	Glycol butylénique normal et primaire.	1er hémi-isoglycol butylénique.	2me hémi-isoglycol butylénique.	Isoglycol butylique.

Et au butane secondaire correspondent deux glycols isomères :

$H^3C\ CH^3$	$H^3C\ CH^2.OH$	$H^3C\ CH^3$
CH	CH	$C.OH$
CH^3	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$
Butane secondaire.	Glycol butylénique primaire non normal.	Hémi-pseudoglycol butylénique.

Enfin on connaît un seul glycol tertiaire appartenant à la série hexylique ; c'est la pinacone :

$$\begin{array}{c} H^3C\ CH^3 \\ C.OH \\ C.OH \\ H^3C\ CH^3 \end{array}$$

Pinacone.

On peut donc diviser les glycols en 6 classes :

I. *Glycols primaires* contenant deux fois le groupe $CH^2.OH$ (*) ;

II. *Hémi-isoglycols* renfermant un groupe $CH^2.OH$ et un groupe $CH.OH$;

III. *Hémi-pseudoglycols* possédant un groupe $CH^2.OH$ et un groupe $-C.OH$;

IV. *Isoglycols* contenant deux fois le groupe $CH.OH$;

V. *Iso-pseudoglycols* renfermant un groupe $CH.OH$ et un groupe $-C.OH$;

VI. *Pseudoglycols* possédant deux groupes $-C.OH$.

(*) Les traits-d'union de ces formules indiquent les atomicités libres; dans la molécule du corps organique, elles sont satisfaites par les atomes de carbone voisins.

Le nombre de glycols connu aujourd'hui n'est pas très-considérable et on est loin d'avoir préparé tous les glycols prévus par la théorie ; mais on connaît au moins un représentant de chaque classe, en exceptant cependant la classe V.

Dans les considérations qui précèdent, nous avons supposé que les deux oxhydryles sont combinés à des atomes de carbone différents ; mais théoriquement on peut aussi concevoir l'existence de glycols dans lesquels les deux molécules d'oxhydryles se trouveraient attachés au même atome de carbone ; ainsi il pourrait exister un glycol éthylidénique correspondant au chlorure d'éthylidène, comme le glycol éthylénique correspond au chlorure d'éthylène.

CH^3	CH^3	$CH^2.Cl$	$CH^2.OH$
$CH \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$	$CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	$CH^2.Cl$	$CH^2.OH$
Chlorure d'éthylidène.	Éthylidène-glycol.	Chlorure d'éthylène.	Éthylène-glycol.

Mais l'expérience a montré que ces glycols sont trop peu stables pour pouvoir être isolés, et qu'ils se dédoublent immédiatement en donnant de l'eau et leur anhydride qui est une aldéhyde ou une acétone.

Ainsi le glycol éthylidénique donne de l'aldéhyde.

$$\underset{\text{Glycol éthylidénique inconnu.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}} = \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHO \end{matrix}}$$

Dans la série supérieure, le glycol correspondant au propylène que nous avons désigné par le chiffre IV (p. 56), se déshydrate de la même manière et fournit de l'acétone ordinaire.

$$\underset{\text{Glycol inconnu.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}} = \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Acétone.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}$$

Par des raisons tout à fait analogues, le glycol méthylénique $CH^2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ n'existe pas ; lorsqu'on le met en liberté de son diacétate, il perd de l'eau et fournit de l'aldéhyde formique CH^2O, qui à son tour triple sa molécule et se convertit en trioxyméthylène $C^3H^6O^3$.

Si l'on n'a pu isoler ces glycols, on connaît pourtant de nombreux éthers qui leur correspondent, des acétines, des chloro-acétines, des éthylines, etc.

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
$CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	$CH \begin{cases} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{cases}$	$CH \begin{cases} Cl \\ OC^2H^3O \end{cases}$	$CH \begin{cases} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{cases}$
Glycol éthylidénique inconnu.	Diacétine du glycol éthylénique.	Chloro-acétine.	Diéthyline.

Cette instabilité des composés qui contiennent plusieurs oxhydryles attachés au même atome de carbone est un fait qui se poursuit dans presque toute la chimie organique ; elle n'est cependant pas tout à fait générale et l'on connaît plusieurs composés qui renferment deux ou trois oxhydryles fixés au même atome de carbone ; pour n'en citer que l'exemple le plus connu, l'hydrate de chloral, qui représente le glycol éthylidénique trichloré.

CCl^3	CCl^3	CH^3
CHO	$CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	$CH \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$
Chloral.	Hydrate de chloral.	Glycol éthylidénique inconnu.

Le fait de l'existence de l'hydrate de chloral est d'autant plus intéressant que ce corps est peu stable et subit une dissociation progressive à mesure qu'on élève la température, de telle sorte, qu'à 100° il est décomposé entièrement en eau et en chloral. Si nous pouvions opérer à une température suffisamment basse, il est probable que nous pourrions isoler l'éthylidène-glycol et beaucoup d'autres composés analogues.

Nous aurons l'occasion de revenir sur ces considérations en traitant des alcools triatomiques, des aldéhydes et des acétones.

Préparation. On peut obtenir les glycols par plusieurs procédés :

Premier procédé. On fait agir le brome sur un radical organique non oxygéné, susceptible de fournir un bibromure ; on traite ensuite ce bibromure par l'acétate de potassium en solution alcoolique ou par l'acétate d'argent ; il se forme un bromure métallique, et chaque atome de brome est remplacé par le résidu $C^2H^3O^2$ des acétates. Le corps ainsi formé est un éther composé qui, saponifié par une base, fournit un glycol.

1° $C^2H^{4''} + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = C^2H^4Br^2$

Éthylène. Brome. Bromure d'éthylène.

2° $C^2H^4Br^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.$

Bromure d'éthylène. Acétate d'argent. Bromure d'argent. Glycol diacétique.

3° $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right) + C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$

Glycol diacétique. Potasse. Acétate potassique. Glycol.

C'est le mode d'obtention le plus important et le plus général.

Deuxième procédé. On substitue de l'hydrogène au chlore dans les monochlorhydrines des alcools triatomiques. Cette substitution se produit sous l'influence de l'hydrogène naissant.

$$\begin{matrix}CH^2Cl\\|\\CH.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

Monochlorhydrine de la glycérine. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Hémi-isoglycol propylémique.

Troisième procédé. On chauffe un radical hydrocarboné diatomique avec de l'acide hypochloreux. Une combinaison directe s'opère et l'on obtient un éther monochlorhydrique, lequel, soumis à l'action de l'acétate d'argent, fournit un éther monacétique. Ce dernier, saponifié par la potasse, donne un glycol.

1° $\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH^2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.Cl\end{matrix}$

Éthylène. Acide hypochloreux. Monochlorhydrine du glycol.

2° $\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OC^2H^3O\end{matrix}$

Monochlorhydrine du glycol. Acétate d'argent. Chlorure d'argent. Glycol monacétique.

3° $\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OC^2H^3O\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$

Glycol monacétique. Potasse. Acétate de potassium. Glycol.

Quatrième procédé. On a obtenu un butylène-glycol en traitant par l'hydrogène naissant l'*aldol*, qui doit être considéré comme

l'aldéhyde du premier degré de ce glycol (Voy. Aldéhydes dérivés des alcools diatomiques).

$$\underset{\text{Aldol.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Butylène-glycol.}}{C^4H^{10}O^2}$$

Propriétés. On retrouve dans les glycols à peu près toutes les propriétés qui se rencontrent dans les alcools monatomiques. Seulement toutes les réactions que les alcools monatomiques peuvent subir une fois, les alcools diatomiques les peuvent subir deux fois.

1° *Action des oxydants.* Les glycols primaires peuvent perdre 2 ou 4 atomes d'hydrogène et donner ainsi naissance à deux aldéhydes différentes. Ils peuvent aussi échanger 2 ou 4 atomes d'hydrogène contre 1 ou 2 atomes d'oxygène et produire deux acides.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\substack{\text{Aldéhyde}\\\text{du premier degré.}\\\text{(Inconnue.)}}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CHO\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\substack{\text{Aldéhyde}\\\text{du deuxième degré.}\\\text{(Glyoxal.)}}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{du premier degré.}\\\text{(Acide glycolique.)}}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^4} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{du deuxième degré.}\\\text{(Acide oxalique).}}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

Les glycols secondaires ou isoglycols peuvent donner une acétone du premier degré et une du second, mais pas d'acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone. Les glycols tertiaires ou pseudoglycols ne donneront même pas d'acétone et leur molécule se scindera immédiatement en composés plus simples.

Les hémi-isoglycols, hémi-pseudoglycols et iso-pseudoglycols présenteront des réactions intermédiaires.

On connaît jusqu'à ce jour très-peu d'aldéhydes dérivés des glycols, mais il est fort probable qu'on parviendra un jour à les préparer.

2° *Action des déshydratants.* Les déshydratants ne réduisent pas les glycols en hydrocarbures, ils se bornent à leur soustraire une molécule d'eau. Le produit de déshydratation formé, au lieu d'être le vrai anhydride du glycol, n'en est qu'un isomère (aldéhyde ou acétone).

3° *Action des métaux alcalins.* Les métaux alcalins agissent sur les glycols comme sur les alcools monatomiques, c'est-à-dire déplacent l'hydrogène typique de ces corps et s'y substituent. On peut obtenir deux produits de substitution, celui qui renferme un atome de métal alcalin et celui qui en renferme deux. En traitant ces dérivés métalliques par l'éther iodhydrique d'un alcool monatomique, on obtient les éthers alcooliques des glycols.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Glycol dipotassé. — Iodure d'éthyle. — Iodure de potassium. — Diéthyline du glycol.

4° *Action des acides monatomiques.* Les acides oxygénés, chauffés en vase clos avec les glycols, donnent lieu à une double décomposition tout-à-fait semblable à celle qui a lieu avec les alcools monatomiques. Seulement, ici, selon la quantité d'acide employée, on peut substituer un seul radical acide à un seul atome d'hydrogène, on obtient alors un éther monacide ; ou deux radicaux acides à deux atomes d'hydrogène, on a alors un éther biacide ou éther neutre. Dans un éther biacide, les deux radicaux substitués à l'hydrogène peuvent appartenir à un seul acide ou à deux acides différents.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Glycol. — Acide acétique. — Monacétine du glycol. — Eau.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Monacétine du glycol. — Acide butyrique. — Butyro-acétine du glycol. — Eau.

Les hydracides se comportent comme les oxacides, c'est-à-dire se combinent aux glycols en éliminant l'eau de manière à ce

qu'un groupe OH du glycol soit remplacé par le radical de l'hydracide. Toutefois leur action ne va pas au delà. L'éther de première substitution une fois obtenu, il n'est plus possible, quelque prolongé que soit le temps pendant lequel on opère, de donner lieu à la formation d'un éther biacide.

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorhydrine.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'éther biacide qui résulterait de la substitution d'un atome d'un métalloïde halogène au résidu OH que renferme encore l'éther monacide peut cependant être obtenu. On le prépare en traitant le glycol ou ses éthers simples monacides par les chlorures, bromures ou iodures de phosphore.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{2PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{2POCl^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Dichlorhydrine du glycol.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Cl^2\end{matrix}\right\}}$$

Les éthers obtenus ainsi sont identiques avec les chlorures, bromures ou iodures préparés directement à l'aide d'un radical diatomique, et du chlore, du brome ou de l'iode.

5° *Action des acides polyatomiques.* Lorsqu'on fait agir les acides polyatomiques sur les glycols, ces corps s'unissent avec élimination d'eau, et il se produit des éthers monacides qui font encore fonction d'acides. Ces produits peuvent, à une température plus élevée, perdre encore de l'eau, et donner naissance à des anhydrides qui, dans certains cas, sont des éthers neutres des glycols.

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide succino-éthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Acide succino-éthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Glycol succinique.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}C^4H^4O^{2''}}$$

6° *Action des bases sur les éthers des glycols.* Les éthers composés des glycols, qu'ils soient monacides ou biacides, sont saponifiés par les bases à la manière des éthers des alcools monatomiques. Il n'en est plus de même avec les éthers simples. Ces der-

niers, soumis à l'action des bases puissantes, perdent un atome d'acide chlorhydrique. Si l'on opère sur l'éther monacide, il se produit l'anhydride du glycol.

$$\underset{\text{Mono-chlorhydrine.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de potasium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^{4''}O}$$

7° *Propriétés des anhydrides des glycols.* Les anhydrides qui prennent naissance dans la réaction précédente ont des propriétés remarquables.

α. Ils peuvent s'unir à l'eau et reconstituer le glycol.

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

β. Ils peuvent se combiner directement à l'ammoniaque en formant des produits que nous étudierons plus loin en détail (*voy.* AMMONIAQUES COMPOSÉES dérivées des alcools diatomiques).

γ. Ils peuvent faire la double décomposition avec les sels métalliques dissous dans l'eau, à la manière des bases puissantes, en mettant un hydrate du métal en liberté et en donnant un éther du glycol.

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{2C^2H^4O} + \underset{\text{Chlorure de magnésium.}}{\left.\begin{matrix}Mg''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Hydrate de magnésium.}}{\left.\begin{matrix}Mg\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{2\left(C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.\right)}$$

δ. Ils se combinent aux acides hydratés et aux acides anhydres. Dans le premier cas, il se produit un éther monacide et dans le second un éther biacide.

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Glycol monacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Glycol diacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

ε. Ils peuvent également se combiner à l'hydrogène naissant et donner l'alcool monatomique de la même série.

$$\underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Le passage du glycol à l'alcool de la même série peut d'ailleurs se faire au moyen de la chlorhydrine. Ce composé échange directement son chlore contre de l'hydrogène et fournit un alcool secondaire (*voy.* ALCOOLS SECONDAIRES, p. 112).

ζ. Les anhydrides se combinent dirctement avec le bisulfite de sodium et produisent le sel de sodium d'un acide particulier, qui peut être considéré comme l'éther monosulfureux acide du glycol.

$$\underset{\substack{\text{Oxyde}\\\text{d'éthylène.}}}{C^2H^4O} + \underset{\substack{\text{Bisulfite}\\\text{de sodium.}}}{SO^2\left\{\begin{matrix}ONa\\H\end{matrix}\right.} = \underset{\substack{\text{Iséthionate}\\\text{de sodium.}}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}SO^2.ONa\\OH\end{matrix}\right.}$$

η. Enfin les anhydrides des glycols s'unissent directement à deux atomes de brome en doublant leur molécule. Le produit qui se forme est cristallisé. Agité avec du mercure, il lui cède son brome et il reste l'anhydride primitif doublé.

$$\underset{\substack{\text{Oxyde}\\\text{d'éthylène.}}}{2C^2H^4O} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\substack{\text{Bromure}\\\text{d'oxyde d'éthylène.}}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2}$$

$$\underset{\substack{\text{Bromure}\\\text{d'oxyde d'éthylène.}}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}Br^2} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg''} = \underset{\substack{\text{Bibromure}\\\text{de mercure.}}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Dioxy-éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^4O\\C^2H^4O\end{matrix}\right\}}$$

Toutefois, ces diverses propriétés n'ont été observées que sur l'anhydride du glycol ordinaire. Les anhydrides des autres glycols sont connus, mais peu étudiés. Il paraît qu'ils deviennent moins aptes à entrer en combinaison à mesure que leur molécule se complique. Ainsi, suivant M. Bauer, l'oxyde d'amylène ne s'unirait pas à l'eau pour reconstituer l'amyl-glycol.

Glycols condensés. — Nous avons vu en chimie minérale que les composés oxygénés qui renferment plusieurs atomes d'hydrogène typique peuvent s'unir à eux-mêmes, en éliminant H^2O à chaque addition d'une molécule du corps polyatomique.

Ce fait, dont nous avons montré des exemples en nous occupant des acides sulfurique, phosphorique et silicique, a été d'abord découvert pour les glycols, où il se présente avec toute la netteté désirable. Les glycols condensés représentent des glycols simples

auxquels se seraient ajoutées des molécules d'anhydrides de glycols.

Pour comprendre leur formation, on doit admettre que deux molécules d'un alcool diatomique perdent l'une H, et l'autre OH pour former de l'eau ; il en résulte deux résidus monatomiques qui se réunissent pour former un glycol condensé. L'oxygène du résidu d'eau qui a perdu son hydrogène sert de lien entre les deux molécules hydrocarbonées. Comme chaque condensation s'accompagne de l'élimination de H^2O, les glycols condensés renferment tous deux oxhydryles, comme les glycols simples. Leur formule générale sera

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^{n+1}\\ H^2\end{matrix}\right\} O^{n+2}$$

On connaît aujourd'hui cinq produits de condensation dérivés du glycol ordinaire, dont nous donnons ci-dessous les formules rationnelles :

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.$$

Glycol.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Glycol diéthylénique.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Glycol triéthylénique.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Glycol tétréthylénique.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Glycol pentéthylénique.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ O''\end{matrix}\right.\\ C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O''\\ OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Glycol hexéthylénique.

Préparation des glycols condensés. Trois procédés ont été mis en œuvre pour obtenir ces composés.

Premier procédé. On chauffe dans des tubes scellés à la lampe un éther simple d'un glycol avec ce glycol lui-même. Si c'est l'éther biacide que l'on emploie, cet éther se transforme d'abord au contact du glycol en éther monacide.

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Monobromhydrine.}}{2\left(C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}\right.\right)}$$

L'éther monacide formé fait ensuite la double décomposition avec le glycol restant; il se produit un alcool condensé et de l'acide bromhydrique.

$$\underset{\text{Monobromhydrine.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Glycol diéthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^2H^{4''}\end{matrix}} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}}$$

L'acide bromhydrique réagit sur une autre portion de glycol et reconstitue de la bromhydrine, laquelle, au contact de l'alcool condensé déjà formé, produit un alcool de condensation supérieure.

$$\underset{\text{Glycol diéthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^2H^{4''}\end{matrix}} + \underset{\text{Monobromhydrine.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Glycol triéthylénique.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}}$$

Et la réaction se continue ainsi sans qu'on puisse encore assigner aucune limite à la condensation.

Deuxième procédé. On chauffe un glycol avec son anhydride pendant une quinzaine de jours. Les produits de condensation se forment alors par synthèse directe.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\left.\right\}O^2} + \underset{\text{Anhydride du glycol.}}{nC^2H^4O} = \begin{matrix}(C^2H^{4''})^{n+1}\\H^2\end{matrix}\left.\right\}O^{n+2}.$$

Troisième procédé. On chauffe l'oxyde d'éthylène avec un acide; il se forme d'abord un éther composé du glycol simple, mais celui-ci se combine ensuite successivement à une, deux, trois, quatre.....*n* molécules de l'anhydride restant et produit des éthers composés des divers glycols condensés. Ces éthers saponifiés par une base, donnent les glycols condensés dont ils renferment les éléments.

Propriétés. 1° Tous les glycols condensés possèdent le même nombre d'atomes d'hydrogène typique que l'alcool simple dont ils dérivent, c'est-à-dire deux. Ils fonctionnent comme des alcools dia-

tomiques, et donnent un anhydride et deux séries d'éthers. Le dioxyéthylène peut être envisagé comme l'anhydride du glycol diéthylénique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 - H^2O = C^2H^4O$$

Glycol. Eau. Oxyde d'éthylène.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\OH\end{matrix}\right. - H^2O = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\right\}O^2$$

Glycol diéthylénique. Eau. Dioxyéthylène.

2° Les glycols condensés peuvent, à la manière des glycols simples, échanger de l'hydrogène contre de l'oxygène, et donner naissance à des acides. Jusqu'ici cette propriété n'a été observée que sur le glycol diéthylénique et sur le glycol triéthylénique. Dans les deux cas, quatre atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux d'oxygène.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \begin{matrix}C^2H^2O''\\C^2H^2O''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Alcool diéthylénique. Oxygène. Acide diglycolique. Eau.

$$\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right) = \begin{matrix}C^2H^2O''\\C^2H^2O''\\C^2H^{4''}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\O''\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Alcool triéthylénique Oxygène. Acide diglycol-éthylénique Eau.

Énumération des glycols connus. — Les glycols connus jusqu'ici avec certitude sont les suivants :

GLYCOLS NORMAUX

Points d'ébullition.

I. *Primaires :*

Éthylène-glycol . . . . . 197°,5

$$C^2H^6O^2 = \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

Propylène-glycol . . . . . 216°

$$C^3H^8O^2 = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Points d'ébullition.

II. *Hémi-isoglycols :*

Hémi-isoglycol propylénique. . . . . 188°

$$C^3H^8O^2 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Hémi-isoglycol butylénique. . . . . 203°

$$C^4H^{10}O^2 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

GLYCOLS NON NORMAUX

I. *Hémi-isoglycols :*

Amylène-glycol. . . . . 177°

$$C^5H^{12}O^2 = \left.\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\right\} CH - CH.OH - CH^2.OH$$

Hexylène-glycol. . . . . 207°

$$C^6H^{14}O^2 = C^6H^{12}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right.$$

Octylène-glycol. . . . . 238°

$$C^8H^{18}O^2 = C^8H^{16}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right.$$

II. *Hémi-pseudoglycol :*

Hémi-pseudoglycol butylénique . . . . . 183°

$$C^4H^{10}O^2 = \begin{array}{l} H^3C\ CH^3 \\ \quad \vee \\ \quad C.OH \\ \quad | \\ \quad CH^2.OH \end{array}$$

III. *Isoglycol :*

Isoglycol hexylénique ou dihydrate de diallyle. . 214°

$$C^6H^{14}O = CH^3 - CH.OH - CH^2 - CH^2 - CH.OH - CH^3$$

IV. *Pseudoglycol :*

Pinacone.. . . . . 175°

$$C^6H^{14}O^2 = \begin{array}{c} H^3C\ CH^3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ C.OH \\ \wedge \\ H^3C\ CH^3 \end{array}$$

Il existe un corps qui répond à la formule $C^{10}H^{20}O$. Ce corps a été préparé au moyen du décylène $C^{10}H^{20}$ par un procédé identique à celui qui fournit les glycols des séries inférieures. Il y a donc lieu de penser que lorsque la molécule est assez compliquée, les glycols cessent d'être stables et qu'on ne peut plus alors obtenir que leurs anhydrides. Le corps $C^{10}H^{20}O$ peut, en effet, être considéré comme l'anhydride du décylglycol.

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{20''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 - H^2O = C^{10}H^{20}O$$

Décylglycol (inconnu). — Eau. — Oxyde de décylène.

Le glycol méthylénique $\left.\begin{matrix} CH^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$, ne peut pas exister à l'état de liberté, vu le peu de stabilité de sa molécule ; il se déshydrate immédiatement et fournit son anhydride CH^2O, qui n'est autre que l'aldéhyde formique ; cette dernière triple immédiatement sa molécule pour se convertir en *trioxyméthylène* $C^3H^6O^3$. Lorsqu'on traite l'iodure de méthylène CH^2I^2 par l'acétate d'argent, il se produit un éther diacétique de ce corps. Mais celui-ci ne donne point par la saponification le méthylglycol.

L'iodure de méthylène se produit dans une réaction complexe lorsqu'on traite l'iodoforme par l'éthylate du sodium. On l'obtient plus facilement en chauffant l'iodoforme ou le chloroforme avec de l'acide iodhydrique à 150°.

$$CHI^3 + \left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\} + CH^2I^2$$

Iodoforme. — Acide iodhydrique. — Iode — Iodure de méthylène

Si l'on emploie du chloroforme, l'acide iodhydrique le convertit d'abord en iodoforme.

Le trioxyméthylène est un composé analogue au dioxyéthylène. Chauffé, il se volatilise en se dissociant en 3 molécules d'aldéhyde formique, qui se combinent de nouveau par le refroidissement et reconstituent le trioxyméthylène.

ALCOOLS TRIATOMIQUES OU GLYCÉRINES.

Les alcools triatomiques dérivent d'un hydrocarbure fondamental par la substitution de trois oxhydryles à trois atomes d'hydrogène.

Quoique théoriquement nous puissions concevoir l'existence d'un grand nombre d'alcools triatomiques, nous n'en connaissons que deux,

la propylglycérine $\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$, et l'amylglycérine $\left.\begin{matrix}C^5H^9\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

Dans ces deux alcools, comme dans tous les dérivés hydroxyliques stables, les 3 OH sont attachés à 3 atomes de carbone différents ; mais il existe un certain nombre de composés d'une stabilité relativement beaucoup moindre qui sont des alcools triatomiques, dont les 3 OH se trouvent combinés avec un seul atome de carbone. Ainsi les alcools triatomiques

$$CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.;\quad CH^3-C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.,\quad \text{etc.}$$

que la théorie nous permet de prévoir, existent en réalité.

Ils sont peu stables et se dédoublent facilement en donnant de l'eau et leurs anhydrides, qui ne sont autres que les acides gras monobasiques.

$$\underset{\text{Formyl-carbérine.}}{CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide formique.}}{CH\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Acétyl-carbérine.}}{CH^3-C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3-C\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

A ces alcools triatomiques correspondent de nombreux éthers ; le chlorure de la formyl-carbérine est le chloroforme $CHCl^3$; son éther éthylique est l'éther de Kay, dont nous avons déjà parlé (p. 97), etc.

M. E. Grimaux, qui a indiqué ces relations intéressantes, a donné aux alcools triatomiques dont les 3 OH sont fixés au même atome de carbone, le nom de *carbérines*, pour les distinguer des véritables *glycérines*, dont les 3 OH sont fixés à trois atomes de carbone différents.

On ne connaît pas encore de glycérine trois fois primaire ; un tel corps, contenant trois fois le groupe $CH^2.OH$ ne peut pas dériver d'un hydrocarbure primaire, mais bien d'un hydrocarbure secondaire ou tertiaire. Les carbures d'hydrogène primaire, comme le propane, par exemple, ne peuvent donner qu'une glycérine qui est deux fois alcool primaire et une fois alcool secondaire, comme l'exprime la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

La glycérine amylique, dont la formule de constitution est inconnue, a été l'objet de très-peu de recherches ; tout ce que nous dirons se rapportera uniquement à la propylglycérine ou glycérine ordinaire, à moins que nous n'indiquions positivement le contraire.

La glycérine a été obtenue synthétiquement par MM. Friedel et Silva en partant de l'acétone, corps dont on a fait la synthèse totale. On convertit l'acétone en alcool isopropylique par l'hydrogène naissant, on transforme celui-ci au moyen de l'acide iodhydrique en iodure d'isopropyle C^3H^7I (Voy. Alcools secondaires p. 111), qui traité par le chlore donne du chlorure de propylène.

$$\underset{\text{Iodure d'isopropyle.}}{2(C^3H^7I)} + \underset{\text{Chlore.}}{3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de propylène.}}{2C^3H^6Cl^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iode.}}{\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\Big\}}$$

Ce chlorure de propylène chauffé avec du trichlorure d'iode en vase clos se change en trichlorhydrine de la glycérine qui chauffée avec l'eau, fournit de la glycérine et de l'acide chlorhydrique.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Chlorure de propylène.}}{C^3H^6Cl^2} + \underset{\text{Trichlorure d'iode.}}{ICl^3} = \underset{\text{Trichlorhydrine de la glycérine.}}{C^3H^5Cl^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Protochlorure d'iode.}}{ICl}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Trichlorhydrine de la glycérine.}}{C^3H^5Cl^3} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5(OH)^3}$$

Antérieurement à ces recherches, M. Wurtz était arrivé à reconstituer la glycérine en soumettant le tribromure d'allyle $C^3H^5Br^3$ qui est identique avec la tribromhydrine de la glycérine, à un traitement tout semblable à celui qui fournit le glycol au moyen du bromure d'éthylène ; mais le tribromure d'allyle employé provenait de la glycérine elle-même et ne pouvait alors être préparé autrement.

Quant à la glycérine amylique, c'est par voie synthétique qu'on l'a obtenue. Le bromure d'amylène bromé, soumis à l'action de l'acétate d'argent, a donné naissance à l'éther diacétique de l'amylglycol monobromé ; cet éther saponifié par la potasse a fourni l'amylglycol monobromé. Enfin, l'amylglycol monobromé, chauffé avec la potasse, s'est transformé en amylglycérine en même temps qu'il s'est formé du bromure de potassium et de l'eau.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Bromure d'amylène bromé.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\Br^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Amyl-glycol bromé diacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Amyl-glycol bromé diacétique.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Amyl-glycol monobromé.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

$$3^\circ \quad \underset{\text{Amyl-glycol monobromé.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9Br''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Amyl-glycérine.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^{9''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

Préparation de la glycérine. — La glycérine ordinaire se produit pendant la saponification des corps gras naturels, qui n'en sont que les éthers ; pour l'obtenir pure, on opère cette saponification au moyen de l'oxyde de plomb et de l'eau. Il se forme un sel de plomb insoluble, et la glycérine mise en liberté se dissout. On fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter des traces de plomb que la liqueur contient, on filtre et l'on évapore. La glycérine reste comme résidu, sous forme d'un

liquide sirupeux. Dans l'industrie on obtient aussi la glycérine très-pure en saponifiant les corps gras par la vapeur surchauffée. Glycérine et acides gras distillent. Après refroidissement on enlève l'acide gras qui forme une couche solide à la surface du liquide distillé et l'on évapore le liquide : la glycérine reste comme résidu.

Propriétés. Les alcools triatomiques sont très-semblables par leurs propriétés aux alcools diatomiques. Ils en diffèrent surtout en ce que là où les glycols donnent deux dérivés, ils en donnent trois.

1° *Oxydants.* Les oxydants en réagissant sur la glycérine, produisent plusieurs acides. L'un d'eux a été étudié, et résulte de la substitution de O à H^2 dans le radical ; c'est l'acide glycérique.

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + \left.\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O$$

Glycérine. Oxygène. Acide glycérique. Eau.

Il est probable que l'on pourrait obtenir un acide résultant de la substitution de O^2 à H^4, et finalement un composé acétonique qui serait deux fois acide, et qui résulterait de l'oxydation du groupe d'alcool secondaire du milieu ; ce corps serait l'acide mésoxalique.

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

On ne connaît jusqu'à présent aucune aldéhyde glycérique.

2° *Déshydratants.* Lorsqu'on fait chauffer la glycérine avec un corps très-avide d'eau, elle perd $2H^2O$ et il distille un liquide, l'acroléine, dont la formule est C^3H^4O. L'acroléine doit être rangée dans la classe des aldéhydes, et n'appartient plus à la série de la glycérine (c'est l'aldéhyde correspondant à l'alcool allylique).

3° *Action des métaux alcalins.* Lorsqu'on met un morceau de sodium dans la glycérine, il se dégage de l'hydrogène, mais la masse s'épaissit bientôt, et toute réaction s'arrête. Il est probable que si, à l'aide d'un dissolvant, on pouvait rendre la masse plus fluide, on parviendrait à substituer un, deux ou trois atomes de

sodium à un, deux ou trois atomes d'hydrogéne. Il est bien entendu que pour cela le dissolvant ne devrait exercer aucune action sur le métal alcalin.

4° *Action des bases.* Les bases se combinent directement à la glycérine, mais ces composés paraissent avoir plus de rapport avec ceux qui résultent de l'union de l'eau de cristallisation avec un sel qu'avec les vraies combinaisons atomiques.

5° *Action des acides oxygénés monatomiques.* En chauffant en vase clos des quantités de glycérine et d'un acide monatomique respectivement proportionnelles aux poids moléculaires de ces corps, on donne lieu à une double décomposition ; un atome d'hydrogène est remplacé par le radical de l'acide employé, et il se produit un éther composé monacide de la glycérine.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5''} \\ H^2 \\ C^5H^9O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Glycérine. Acide valérique. Monovalérine de la glycérine. Eau.

Chauffe-t-on l'éther monacide avec une nouvelle quantité du même acide ou avec une quantité équivalente d'un acide différent, il se produit un éther biacide par une réaction identique avec la précédente.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5''} \\ H^2 \\ C^5H^9O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5''} \\ H \\ C^2H^3O \\ C^5H^9O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Monovalérine. Acide acétique. Acéto-valérine. Eau.

Enfin, ces éthers du second degré, chauffés une troisième fois avec une nouvelle proportion d'acide, fournissent les éthers à trois radicaux acides.

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5''} \\ H \\ C^2H^3O \\ C^5H^9O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^4H^7O \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C^3H^{5''} \\ C^2H^3O \\ C^4H^7O \\ C^5H^9O \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Acéto-valérine. Acide butyrique. Acéto-butyro-valérine. Eau.

Quant aux éthers triacides, ils peuvent être chauffés indéfiniment avec de nouvelles proportions d'acide, sans donner lieu à aucune double décomposition. La glycérine ne renferme donc que trois atomes d'hydrogène typique.

Dans ces réactions, il est toujours nécessaire de recommencer plusieurs fois l'opération. En chauffant directement une molécule de glycérine avec deux molécules d'un acide monobasique, on n'obtiendrait qu'une éthérification très-incomplète et une grande quantité d'acide resterait non combiné ; pour préparer l'éther biacide il faut d'abord préparer l'éther monacide et traiter ensuite ce dernier par une nouvelle quantité d'acide.

6° *Action des acides polybasiques.* Lorsqu'on traite la glycérine par un acide polybasique, les deux corps s'unissent encore en éliminant de l'eau. Les produits formés jouissent en général de propriétés acides et contiennent en même temps des oxhydryles alcooliques.

$$\begin{matrix} C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \\ PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix} C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O''\end{matrix}\right. \\ PO'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \end{matrix}$$

1 mol. de glycérine et 1 mol. d'acide phosphorique. — Eau. — Acide phosphoglycérique.

L'acide phosphoglycérique contient, comme on voit encore deux oxhydryles alcooliques et deux oxhydryles acides.

Les éthers glycériques des acides polybasiques appartiennent souvent à un type plus condensé que chacun de leurs générateurs ; ce sont alors des produits de condensation.

7° *Action des alcools.* Les alcools n'agissent point sur la glycérine, mais si l'on chauffe l'éther bromhydrique d'un alcool monatomique avec une solution glycérique de potasse, on obtient le remplacement d'une partie de l'hydrogène typique de la glycérine par un radical alcoolique ; nous parlerons plus loin d'une méthode qui permet de préparer beaucoup plus sûrement ces produits.

8° *Action des hydracides.* Comme les acides oxygénés, les hydracides font la double décomposition avec la glycérine ; leur radical se substitue au groupe OH dans cet alcool. La glycérine contenant trois molécules d'oxhydryle, on conçoit qu'une telle substitution puisse se produire trois fois. Cependant, par l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur la glycérine, on ne parvient jamais à substituer plus de deux fois le chlore ou le brome au résidu OH. Les formules suivantes expriment la constitution de

la mono- et de la dichlorhydrine :

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2.Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CH^2.Cl \end{array}$$

Monochlorhydrine. Dichlorhydrine. Isomère de la dichlorhydrine.

Cet isomère de la dichlorhydrine se produit comme nous avons déjà vu, par la fixation de deux atomes de chlore sur l'alcool allylique (p. 81).

Quant à l'acide iodhydrique, au lieu de donner, comme ses congénères, un éther normal, il donne naissance à un produit de condensation dont la formule est $C^6H^{11}IO^5$. Ce produit peut être considéré comme la monoiodhydrine du premier anhydride de l'alcool diglycérique :

$$\begin{array}{l} C^3H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ O'' \\ OH \\ OH \end{array}\right. \\ C^3H^{5\prime\prime\prime} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^3H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l} O'' \\ O'' \end{array}\right. \\ C^3H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{l} C^3H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l} O'' \\ O'' \\ OH \\ I \end{array}\right. \\ C^3H^{5\prime\prime\prime} \end{array} = C^6H^{11}IO^5$$

Alcool diglycérique. 1er anhydride de l'alcool diglycérique. Mono-iodhydrine du 1er anhydride de l'alcool diglycérique.

9° *Actions des chlorures et bromures de phosphore.* En agissant sur la glycérine, le perchlorure et le perbromure de phosphore produisent les mêmes corps que les hydracides correspondants, mais leur action va plus loin. Au lieu de s'arrêter à la production de la dichlorhydrine ou de la dibromhydrine, ils transforment ces derniers corps en trichlorhydrine et en tribromhydrine.

$$\begin{array}{c} CH^2.Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} + PCl^5 = PCl^3O + \begin{array}{c} CH^2.Cl \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ Cl \end{array}\right\}$$

Dichlorhydrine. Perchlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore. Trichlorhydrine. Acide chlorhydrique.

La trichlorhydrine et la tribromhydrine sont identiques avec le trichlorure et le tribromure d'allyle.

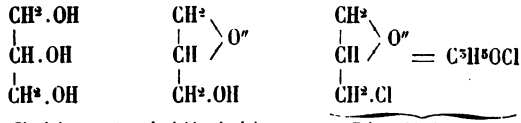
Parmi les éthers de glycérine dont nous venons de passer en revue la formation, il en est qui existent dans la nature. Ce sont des éthers à trois radicaux acides dérivés d'acides oxygénés dont la molécule a un certain degré de complication. Tels sont les éthers

de l'acide oléique, de l'acide stéarique, de l'acide palmitique, etc. Ces éthers ont reçu le nom de corps gras neutres. Les corps gras neutres naturels sont tout-à-fait identiques avec les corps gras neutres artificiels.

10° *Action de l'iodure de phosphore.* L'iodure de phosphore, en réagissant sur la glycérine donne lieu à une réaction toute différente de celle que produisent ses congénères : de l'iode devient libre, et il se forme l'éther iodhydrique d'un alcool monatomique non saturé qui renferme le même radical C^3H^5 que la glycérine L'iodure ainsi produit a donc pour formule C^3H^5I ; c'est l'iodure d'allyle (p 110).

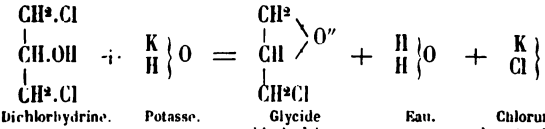
11° *Action de l'acide formique* Cet acide agit comme tous les autres acides monatomiques, en transformant la glycérine en éther monoformique ou monoformine $C^3H^{3'''}(OH)^2(OCHO)$; mais cette formine se décompose lorsqu'on la chauffe vers 230° et donne de l'anhydride carbonique, de l'alcool allylique et de l'eau. (Tollens et Henninger, *voy. p.* 110). L'acide formique, comme l'acide iodhydrique, exerce une action réductrice sur la glycérine, en lui enlevant simplement 2OH et la convertissant en dérivé allylique.

Glycide. — Lorsqu'on fait agir la potasse sur la dichlorhydrine glycérique, une molécule d'acide chlorhydrique est éliminée, et il reste un produit auquel M Berthelot avait donné le nom d'épichlorhydrine. M. Reboul a montré que ce produit doit être considéré comme l'éther chlorhydrique d'un premier anhydride de glycérine inconnu à l'état de liberté, et faisant fonction d'alcool. Il a donné à cet anhydride inconnu le nom de glycide.



Glycérine. 1er anhydride glycérique. (Glycide). Ether chlorhydrique du glycide ou épichlorhydrine.

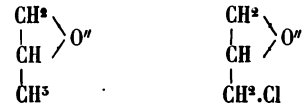
La réaction qui donne naissance au glycide chlorhydrique est représentée par l'équation suivante.



Dichlorhydrine. Potasse. Glycide chlorhydrique. Eau. Chlorure de potassium.

En substituant, dans la précédente préparation, la dibromhydrine à la dichlorhydrine, on obtiendrait le glycide bromhydrique, C^3H^5BrO. Les éthers du glycide tendent toujours à retourner au type de la glycérine dont ils dérivent.

Le glycide chlorhydrique se comporte dans la plupart de ses réactions, comme l'oxyde d'éthylène; on peut, en effet, le considérer comme de l'oxyde de propylène chloré



Oxyde de propylène. — Oxyde de propylène chloré ou glycide chlorhydrique.

Comme l'oxyde d'éthylène, le glycide chlorhydrique précipite des chlorures de magnésium, de fer, etc., le métal à l'état d'hydrate.

Action des hydracides. Les hydracides se combinent directement au glycide chlorhydrique avec formation d'un éther simple de glycérine à deux radicaux halogéniques identiques ou différents.

$$\underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^3H^5OCl} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} = \underset{\text{Chlorhydro-bromhydrine de glycérine.}}{C^3H^5BrCl.OH}$$

Chauffé avec l'iodure de potassium sec, le glycide chlorhydrique produit du glycide iodhydrique.

$$\underset{\text{Glycide chlorhydrique.}}{C^3H^5ClO} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Glycide iodhydrique.}}{C^3H^5IO}$$

Ce dernier corps, en s'unissant directement à l'acide iodhydrique, donne naissance à la diiodhydrine glycérique, qui, ainsi qu'on l'a déjà vu, ne saurait être obtenue par aucun autre procédé.

Les éthers de glycérine obtenus par l'action des hydracides sur l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine régénèrent, par l'action de la potasse, ceux de ces corps qui leur ont donné naissance.

Action des oxacides. Les acides oxygénés s'unissent aussi à l'épichlorhydrine, seulement l'action a besoin d'être favorisée par la chaleur. Il se forme, dans ce cas, un éther mixte, comme le montre l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} \Big\rangle O'' + C^2H^4O^4 = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.OC^2H^3O \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} = C^3H^{5''}\left\{\begin{array}{l} OC^2H^3O \\ OH \\ Cl \end{array}\right.}$$

Épichlorhydrine. Acide acétique. Glycérine acétochlorhydrique.

Action des alcools. Les divers alcools sont également susceptibles de s'unir à l'épichlorhydrine ou à l'épibromhydrine, en produisant des éthers glycériques chlorhydro- ou bromhydro-alcooliques.

$$\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array} \Big\rangle O'' + \left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OC^2H^5 \end{array} = C^3H^{5''}\left\{\begin{array}{l} Cl \\ OH \\ OC^2H^5 \end{array}\right.}$$

Épichlorhydrine. Alcool. Éthylchlorhydrine de la glycérine.

Traités par les alcalis, ces derniers éthers perdent une molécule d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et laissent un éther alcoolique du glycide.

$$C^3H^{5''}\left\{\begin{array}{l} Cl \\ OH \\ OC^2H^5 \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} K \\ H \end{array}\right\} O = C^3H^{5''}\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OC^2H^5 \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{l} K \\ Cl \end{array}\right\}$$

Éthylchlorhydrine. Potasse. Glycide éthylique. Eau. Chlorure de potassium.

Ces nouveaux produits peuvent à leur tour se combiner aux alcools en formant des éthers glycériques qui renferment deux radicaux, soit d'un même alcool monatomique, soit de deux alcools monatomiques différents.

$$C^3H^{5''}\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OC^2H^5 \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O = C^3H^{5''}\left\{\begin{array}{l} OH \\ OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array}\right.$$

Glycide éthylique. Alcool. Diéthyl-glycérine.

Action de l'eau. L'eau se fixe directement sur l'épichlorhydrine, et produit la glycérine monochlorhydrique.

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} \Big\rangle O'' + H^2O = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array}$$

Épichlorhydrine. Eau. Monochlorhydrine.

On voit, à l'inspection de toutes les réactions précédentes, qu'à la glycérine correspond un premier anhydride qui en diffère par H^2O. Tandis qu'elle constitue un alcool triatomique, ce premier anhydride fonctionne, lui, comme un alcool monatomique, dont tous les dérivés tendent à retourner au groupement de la glycérine.

A côté de l'épichlorhydrine, M. Berthelot et plus tard M. Reboul ont placé un autre corps $C^3H^4Cl^2$, obtenu par l'action de la potasse sur la trichlorhydrine $C^3H^5Cl^3$. Bien que ce corps, qui diffère de la trichlorhydrine par HCl, puisse retourner à son état primitif en se combinant à l'acide chlorhydrique, il ne nous paraît pas logique de l'envisager comme appartenant au même groupement que la glycérine; en effet, il n'est autre qu'un propylène bichloré.

Glycérines condensées. Deux, trois, n molécules de glycérine peuvent se réunir pour former une molécule unique, en perdant une, deux, $n-1$ molécules d'eau. Les composés qui prennent naissance renferment un plus grand nombre d'atomes d'hydrogène typique que leurs générateurs, et, par suite, reconstituent des alcools d'une atomicité supérieure.

$$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Glycérine. Glycérine. Eau. Alcool diglycérique.

$$\begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix} + C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Alcool diglycérique. Glycérine. Eau. Alcool triglycérique.

Mode de préparation. Jusqu'ici ces corps n'ont été obtenus que par un seul procédé. Ce procédé consiste à chauffer la monochlorhydrine avec de la glycérine.

$$C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix}\right. + C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^{5'''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Monochlorhydrine. Glycérine. Acide chlorhydrique. Alcool diglycérique

L'acide chlorhydrique formé convertit une nouvelle quantité de glycérine en monochlorhydrine, laquelle, au contact de l'alcool diglycérique, produit de l'alcool triglycérique et ainsi de suite.

Les alcools polyglycériques doivent être séparés les uns des autres par la distillation fractionnée dans le vide.

Propriétés. Les alcools polyglycériques ont été peu étudiés au point de vue de leurs propriétés. Il n'est cependant pas douteux qu'ils ne soient de vrais alcools susceptibles de s'éthérifier. En effet, dans l'opération qui sert à les préparer, on obtient, indépendamment d'eux, les éthers mono- et dichlorhydriques de l'alcool diglycérique. Sous l'influence de la potasse, l'éther monochlorhydrique perd de l'acide chlorhydrique et il se produit un premier anhydride de l'alcool diglycérique.

$$\left.\begin{array}{l} C^3H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O''\end{array}\right. \\ C^3H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l}OH\\Cl\end{array}\right.\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}K\\H\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{l}K\\Cl\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l} C^3H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\O''\end{array}\right. \\ C^3H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{array}{l}O''\end{array}\right.\end{array}\right.$$

Monochlorhydrine. diglycérique. — Hydrate de potassium. — Chlorure de potassium. — Eau. — 1er anhydride diglycérique.

Nous avons déjà vu que l'iodhydrine anomale de M. Berthelot représente l'éther monoiodhydrique de cet anhydride faisant fonction d'alcool. Cette iodhydrine, traitée par la potasse, perd HI et laisse l'oxyde de glycéryle $\left.\begin{array}{l}C^3H^{5\prime\prime\prime}\\C^3H^{5\prime\prime\prime}\end{array}\right\}O^3$, qui peut être envisagé comme le deuxième anhydride diglycérique.

Ainsi, pendant que dans la série des glycols, à chaque glycol condensé correspond un seul anhydride, puisque ces alcools sont tous diatomiques, aux diverses glycérines condensées correspondent plusieurs anhydrides.

Un fait remarquable, c'est que dans les glycols comme dans les glycérines, les premiers anhydrides, dérivés soit de l'alcool simple, soit des divers produits de condensation qu'il forme, sont polymères les uns des autres.

Glycols.

$$C^2H^{4\prime\prime}\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\end{array}\right. \qquad\qquad C^2H^4O$$

Glycol. — Anhydride du glycol

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix}$$

Alcool diéthylénique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\} O^2 = C^4H^8O^2$$

Anhydride du glycol diéthylénique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} OH \\ O'' \\ O \\ OH \end{matrix}$$

Glycol triéthylénique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \end{matrix}\right\} O^3 = C^6H^{12}O^3$$

Anhydride triéthylénique

Glycérines.

$$C^3H^{5'''} \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Glycérine.

$$C^3H^{5'''} \left\{\begin{matrix} O'' \\ OH \end{matrix}\right. = C^3H^6O^2$$

Glycide.

$$\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \end{matrix} \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ O'' \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Alcool diglycérique.

$$\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \end{matrix} \left\{\begin{matrix} O'' \\ O'' \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = C^6H^{12}O^4$$

1er anhydride diglycérique.

$$\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \end{matrix} \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ O'' \\ OH \\ O'' \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Alcool triglycérique.

$$\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \\ C^3H^{5'''} \end{matrix} \left\{\begin{matrix} O'' \\ O'' \\ OH \\ O'' \\ OH \\ OH \end{matrix}\right. = C^9H^{18}O^6$$

1er anhydride triglycérique.

Lorsque nous nous sommes occupés de l'acide phosphorique, nous avons vu que cet acide peut donner naissance à des produits condensés, et qu'à chacun de ces produits condensés correspond un premier anhydride polymère du premier anhydride phosphorique. La découverte des glycérines et des glycols condensés a pour la première fois jeté du jour sur ces composés minéraux, dont l'étude était difficile et dont la vraie constitution ne pouvait être fixée que par analogie.

Caractères de la glycérine ordinaire. La glycérine ordinaire concentrée dans le vide se présente sous la forme d'un sirop épais, légèrement jaunâtre, inodore et d'une saveur sucrée, elle attire l'humidité de l'atmosphère. Sa densité est de 1,26 à + 15°5,

elle est soluble dans l'eau et l'alcool en toutes proportions et insoluble dans l'éther. Elle dissout les sels déliquescents, plusieurs sulfates, chlorures et azotates métalliques, et même l'oxyde de plomb.

Abandonnée à la température de 20 à 30° avec de l'eau et de la levûre de bière, la glycérine subit une espèce de fermentation dans laquelle il se produit de l'acide propionique, en même temps qu'un peu d'acide acétique et d'acide formique et très-peu de gaz.

Lorsqu'on chauffe la glycérine avec de l'acide oxalique, qu'on ajoute ensuite de l'eau et qu'on distille, il passe de l'acide formique, tandis que la glycérine reste non altérée dans le ballon. La même quantité de glycérine peut servir pour transformer de très-grandes quantités d'acide oxalique en acide formique. On avait attribué pendant longtemps cette réaction à une simple action de présence, mais des recherches récentes ont montré que c'est par une suite de réactions auxquelles la glycérine prend part, que ce dédoublement de l'acide oxalique s'opère.

Il se forme d'abord un éther oxalique de la glycérine, qui est peu stable, perd facilement de l'anhydride carbonique et se convertit en éther monoformique de la glycérine.

Lorsqu'on ajoute ensuite de l'eau et qu'on distille, cet éther se saponifie ; il passe de l'acide formique à la distillation et la glycérine se trouve ainsi régénérée.

NOMENCLATURE DES ÉTHERS DES GLYCOLS ET DE LA GLYCÉRINE.

La nomenclature que l'on a adoptée pour ces éthers est d'une simplicité extrême. On fait suivre le nom du glycol ou de la glycérine de celui de l'acide dont l'éther renferme le radical, en ayant soin de faire précéder ce dernier nom des particules *mono*, *di*, *tri*, pour indiquer le degré de substitution. Souvent aussi on remplace dans le nom de l'acide la terminaison *ique* par la terminaison *ine*, et l'on fait suivre le nom ainsi formé du nom de l'alcool. Le nom générique formé à l'aide de l'acide doit être précédé des particules *mono*, *di*, *tri*, afin d'indiquer si l'éther est mono, di, ou tri-acide. Ainsi l'on dit glycol-diacétique ou diacétine du glycol ; glycérine trichlorhydrique ou trichlorhydrine glycérique ou de la glycérine.

Si plusieurs radicaux acides entraient dans la constitution d'un

éther, on devrait faire un nom conjugué à l'aide de deux acides. Ainsi, l'on dirait acéto-valérine du glycol, chlorhydro-bromhydrine glycérique. Enfin, lorsque l'éther renferme un radical d'alcool, on met quelquefois le nom de ce radical avant celui de l'alcool polyatomique, de façon à réunir ces deux noms en un seul. On dit par exemple, à volonté : diéthyline glycérique, glycérine diéthylique et diéthyl-glycérine.

ALCOOL TÉTRATOMIQUE.

On ne connaît jusqu'ici qu'un alcool tétratomique ; c'est l'érythrite $C^4H^{10}O^4$, que Stenhouse a retiré de certains lichens.

L'érythrite dérive de l'hydrocarbure fondamental C^4H^{10}, comme en dérivent l'alcool butylique et le butyl-glycol normaux, dont elle diffère seulement par la quantité d'oxygène. Sa vraie formule a été fixée par M. de Luynes. Ce chimiste, en soumettant ce corps à l'action de l'acide iodhydrique, l'a transformé en un composé isomère de l'iodure de butyle C^4H^9I ; ce qui démontre que l'érythrite renferme 4 atomes de carbone et 10 d'hydrogène :

$$\underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^{10}O^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{7\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Iodhydrate de butylène.}}{C^4H^9I} + \underset{\text{Iode.}}{3\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

M. Berthelot a reconnu que l'érythrite se combine directement aux acides avec élimination d'eau, à la manière des alcools, et a donné aux éthers formés le nom d'érythrides.

On a obtenu la dichlorhydrine et la tétrachlorhydrine de cet alcool tétratomique.

$$\underset{\text{Érythrite.}}{C^4H^6(OH)^4} \qquad \underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^4H^6(OH)^2Cl^2} \qquad \underset{\text{Tétrachlorhydrine.}}{C^4H^6Cl^4}$$

Soumise à l'action oxydante du noir de platine, en présence de l'oxygène, l'érythrite donne un acide qui n'est pas suffisamment étudié ; il contient très-probablement $C^4H^8O^5$.

ALCOOLS PENTATOMIQUES.

On ne connaît jusqu'ici avec certitude aucun alcool pentatomique. Mais il existe deux corps isomères, la pinite et la quercite qui pourraient remplir cette lacune.

Ces deux composés ont pour formule $C^6H^{12}O^5$, et M. Berthelot a démontré qu'ils font fonction d'alcools. En considérant qu'ils renferment 5 atomes d'oxygène, on sera donc conduit à les envisager comme des alcools pentatomiques.

Toutefois il est à remarquer que si notre supposition est exacte la pinite et la quercite constitueraient des alcools non saturés, isologues de l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$. Or si un tel alcool était soumis à l'action des oxydants il devrait fournir une première aldéhyde $C^6H^{12}O^5$.

D'ailleurs les alcools peuvent donner naissance à autant d'aldéhydes qu'ils contiennent de groupes $CH^2.OH$, et à autant d'acétones qu'ils renferment de groupes CH.OH ; les premières aldéhydes ou acétones jouiront en même temps de propriétés alcooliques, ces propriétés dominant dans les premiers produits d'oxydation, les propriétés aldéhydiques ou acétoniques dans les derniers.

Si donc on obtenait la première aldéhyde $C^6H^{12}O^5$ de l'alcool pentatomique inconnu $C^6H^{14}O^5$, cette aldéhyde fonctionnerait encore comme un alcool tétratomique.

La pinite est-elle la première aldhéhyde de l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$, ou est-elle un alcool isologue du premier ? Il est actuellement impossible de résoudre cette question. Toutefois, si la pinite et la quercite sont des corps non saturés, on pourrait les transformer en l'alcool inconnu $C^6H^{14}O^5$ par l'action de l'hydrogène naissant. On verrait ensuite si cet alcool régénère ou non ces corps par l'oxydation. Si la régénération avait lieu on en conclurait à la nature aldéhydique de la pinite et de la quercite, sinon on serait conduit à penser que ces corps sont simplement des alcools pentatomiques ; en effet, un alcool par l'oxydation donne des aldéhydes, mais jamais d'autres alcools isologues du premier.

ALCOOLS HEXATOMIQUES.

On connaît cinq corps isomères, la mannite, la dulcite, l'isodulcite, le sucre de rhamnégine, et la sorbite $C^6H^{14}O^6$ qui fontionnent comme des alcools hexatomiques saturés, et donnent naissance à des séries parallèles de composés. On connaît en outre plusieurs corps isomères répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$, et qui paraissent avoir la fonction double d'alcools pentatomiques et d'aldéhydes de premier

degré dérivés des alcools hexatomiques saturés par perte de H^2, ce sont les glucoses. En tant qu'aldéhydes, nous devrions les décrire au chapitre des aldéhydes et comme alcools, nous devrions les classer avec les alcools pentatomiques. La place que ces corps devraient occuper dans notre classification n'est donc pas bien déterminée et, suivant qu'on voudrait faire ressortir telle ou telle analogie, on les classerait avec les aldéhydes ou avec les alcools. A cause de cette petite incertitude, mais surtout à cause des étroites relations qui unissent toutes les glucoses entre elles et aux alcools hexatomiques, nous avons préféré les décrire immédiatement à la suite de ces alcools.

ALCOOLS HEXATOMIQUES.

Préparation. La mannite prend naissance lorsqu'on soumet la glucose, la levulose, la maltose ou la mannitose à l'action de l'hydrogène naissant.

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6}$$

La dulcite se forme par une réaction identique dans l'hydrogénation de la galactose cristallisée.

Ces modes de formation montrent bien que les glucoses sont les aldéhydes des alcools hexatomiques.

L'isodulcite se forme en même temps que la quercétine, dans le dédoublement de la quercitrine par les acides étendus et bouillants.

Le sucre de rhamnégine prend naissance dans le dédoublement de la rhamnégine, matière cristallisée de la graine de Perse, par les acides étendus et chauds (Schützenberger).

La sorbite a été retirée des baies de sorbier. Elle a été très-peu étudiée jusqu'ici.

Propriétés. 1° *Action de la chaleur*. Sous l'influence de la chaleur, ces alcools perdent une molécule d'eau et se tranforment en un premier anhydride sirupeux.

$$\underset{\text{Dulcite.}}{C^6H^{14}O^6} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Dulcitane.}}{C^6H^{12}O^5}$$

2° *Action des oxydants*. Les oxydants énergiques détruisent la

molécule de ces corps, et donnent lieu à la formation de l'acide oxalique. Lorsqu'ils sont moins énergiques, ils donnent naissance à des acides qui dérivent de ces alcools par la substitution d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène ou à un nombre de ces atomes multiple de deux. Sous l'influence du noir de platine, une solution aqueuse de mannite a été transformée en un acide, l'acide mannitique, dont la formule est $C^6H^{12}O^7$, et en un corps sucré, la mannitose répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$.

L'acide azotique étendu convertit la mannite en un acide qui paraît être analogue ou identique avec l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$, et la dulcite en un isomère de cet acide, l'acide mucique.

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Mannitose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide mannitique.}}{C^6H^{12}O^7} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide saccharique}}{C^6H^{10}O^8} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

$$\underset{\text{Dulcite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide mucique.}}{C^6H^{10}O^8} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

La transformation de la mannite en acides mannitique et saccharique et celle de la dulcite en acide mucique, est tout à fait analogue à la transformation du glycol en acides glycolique et oxalique.

3° *Action des acides monatomiques.* A 100° ces alcools n'absorbent pas l'acide chlorhydrique gazeux, mais si l'acide est en solution aqueuse concentrée, ils s'y combinent en éliminant de l'eau et donnent naissance à un composé neutre.

Avec les acides acétique, butyrique, valérique, benzoïque, etc., et à une température de 250°, il se produit également des composés neutres avec élimination d'eau.

La plupart de ces combinaisons ne paraissent plus dériver de la mannite ou de la dulcite mais bien de leurs premiers anhydrides, la *mannitane* et la *dulcitane* $C^6H^{12}O^5$.

M. Berthelot désigne ces éthers sous le nom de mannitanides et de dulcitanides.

Si l'on remplace les acides monatomiques par leurs anhydrides, l'éthérification de l'alcool hexatomique se fait à une température beaucoup plus basse et les éthers formés dans ces conditions sont de véritables dérivés de la mannite ou de la dulcite. Ainsi avec l'anhydride acétique on a préparé la mannite et la dulcite hexacétiques $\left.\begin{matrix} C^6H^{8\,vi} \\ (C^2H^3O)^6 \end{matrix}\right\} O^6$

L'acide azotique monohydraté convertit la mannite et la dulcite en mannite et dulcite hexanitriques $\left.\begin{matrix} C^6H^{8\,vi} \\ (AzO^2)^6 \end{matrix}\right\} O^6$.

4° *Action des acides polybasiques.* Les acides polybasiques se comportent avec ces alcools comme avec la glycérine ou les glycols, c'est-à-dire qu'ils produisent des composés condensés jouissant de propriétés acides. C'est ainsi qu'avec la mannite et l'acide tartrique on obtient l'acide mannitartrique.

$$\begin{matrix} C^4H^2O^{2\,iv} \left\{ \begin{matrix} (OH)^3 \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C^4H^2O^{2\,iv} \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C^4H^2O^{2\,iv} \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C^6H^{8\,vi} \left\{ \begin{matrix} (OH)^4 \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C^4H^2O^{2\,iv} \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C^4H^2O^{2\,iv} \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ O'' \end{matrix} \right. \\ C^4H^2O^{2\,iv} \left\{ \begin{matrix} (OH)^3 \end{matrix} \right. \end{matrix} = C^{30}H^{38}O^{36}$$

5° *Action de l'acide iodhydrique.* L'acide iodhydrique transforme à chaud la mannite en iodhydrate d'hexylène, avec production d'eau et dépôt d'iode.

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{11\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Iodhydrate d'hexylène.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{Iode.}}{5\left(\left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{6\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)}$$

Cette réaction, due à MM. Wanklyn et Erlenmeyer, a fixé définitivement la formule de la mannite.

6° *Action des alcools.* Les alcools monatomiques n'agissent pas directement sur la mannite et la dulcite, mais si l'on chauffe leurs éthers bromhydriques dans un tube scellé à la lampe avec de la mannite, de l'eau et de la potasse, il se produit un éther alcoolique

de la mannite. C'est de cette manière que M. Berthelot a préparé le composé $\left.\begin{matrix}C^6H^{8\,VI}\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^5$, qu'il dérive de la mannitane.

7° *Action des bases.* Les bases se combinent avec la mannite et la dulcite, comme elles se combinent aussi avec les autres alcools.

ÉTHERS DE LA MANNITE ET DE LA DULCITE.

Comme nous avons vu, la mannite ou la dulcite chauffées avec les acides donnent des composés neutres, avec élimination d'eau; ces mêmes éthers se produisent lorsqu'on chauffe la mannitane ou la dulcitane avec les acides et d'autre part, ils donnent de la mannitane ou de la dulcitane par leur saponification par les bases ou par l'eau.

M. Berthelot avait conclu de ces faits que la mannite n'est point un alcool, et que les propriétés alcooliques résident dans la mannitane; enfin il avait assigné à ce dernier corps une atomicité égale à 6.

Nous ne saurions accepter cette manière de voir. Il n'est pas douteux que la mannitane ne soit un alcool, puisque nous avons vu que les anhydrides alcooliques conservent les fonctions des corps dont ils dérivent lorsqu'ils renferment encore de l'hydrogène typique. Mais le vrai alcool, l'alcool fondamental, est la mannite. La mannite a une atomicité égale à 6, comme l'indiquent ses six atomes d'oxygène et comme l'indique aussi le fait de la substitution possible de six fois le groupe C^2H^3O ou AzO^2 à 6H, dans la mannite hexacétique ou hexanitrique.

La mannitane n'est qu'un anhydride qui possède deux atomes d'hydrogène typique de moins que son générateur, et qui doit faire fonction d'alcool tétratomique.

M. Berthelot a décrit des mannitanes diacétique, distéarique, tétracétique, tétrastéarique, hexastéarique, hexabenzoïque, etc.; les éthers diacides et tétracides peuvent dériver et dérivent très-probablement de la mannitane; mais les éthers hexacides ne peuvent appartenir à la mannitane, alcool tétratomique et doivent être des dérivés de la mannite elle-même.

Enfin l'oxydation de la mannite montre aussi que c'est la mannite qui joue le rôle d'alcool hexatomique et non la mannitane; les produits d'oxydation, l'acide mannitique et l'acide saccharique

dérivent de la mannite par une réaction très-régulière et normale.

PREMIÈRES ALDÉHYDES DES ALCOOLS HEXATOMIQUES OU GLUCOSES.

En dehors des alcools hexatomiques, il existe, avons-nous dit, une classe de corps isomères connus sous le nom de glucoses et répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$. Ces corps peuvent se combiner aux acides comme la mannite, mais quelle est leur atomicité? Sont-ce des alcools hexatomiques isologues de la mannite comme leurs six atomes d'oxygène paraissent l'indiquer? Ne seraient-ce pas plutôt des alcools-aldéhydes dérivés de la mannite et de la dulcite et fonctionnant encore comme alcools avec une atomicité égale à 5?

M. Berthelot pose ces deux hypothèses sans les résoudre. Nous croyons pourtant que l'on peut arriver à une solution.

M. Linnemann a découvert que la glucose ordinaire absorbe l'hydrogène naissant et se transforme en mannite. On ne peut donc plus considérer ce corps comme un alcool hexatomique dérivé d'un hydrocarbure saturé C^6H^{12}. Mais nous avons vu qu'un hydrocarbure non saturé peut donner des dérivés du même degré de saturation que lui. Dès lors la glucose peut être aussi bien un alcool non saturé qu'une aldéhyde, et l'expérience de M. Linnemann ne jette aucun jour sur ce point.

Mais jusqu'ici nous ne connaissons aucun exemple d'un alcool qui, en s'oxydant, perde de l'hydrogène et donne naissance à un nouvel alcool isologue du premier. Dans ce cas c'est toujours une aldéhyde qui se forme. Or M. Gorup-Besanez a obtenu une glucose par l'oxydation de la mannite, et cette réaction donne un grand poids à l'opinion qui voit dans les glucoses des aldéhydes de premier degré.

Voici encore deux autres preuves : 1° la glucose se transforme par les oxydants en acide saccharique, et cette oxydation ne s'explique bien qu'en admettant que ce corps est un alcool-aldéhyde, alors seulement on comprend qu'il puisse fixer un atome d'oxygène avant de subir une nouvelle substitution : 2° M. Colley a obtenu une tétracétochlorhydrine et une tétracétonitrine de la glucose (p. 168), et a démontré par là nettement la fonction d'alcool pentatomique de la glucose.

Relativement à la question de savoir si ce sont les glucoses qui

font fonction d'alcool ou leurs premiers anhydrides, les glucosanes $C^6H^{10}O^5$, nous aurions à répéter ce que nous avons dit au sujet de la mannite. D'ailleurs nous nous rapprochons tout à fait ici des opinions de M. Berthelot qui admet des éthers de glucoses et des éthers de glucosanes comme étant possibles les uns et les autres. En résumé, nous considérons les glucoses comme jouant le rôle d'aldéhydes du premier degré et d'alcools pentatomiques, et comme étant susceptibles de produire des anhydrides, les glucosanes, qui conservent les fonctions des corps dont ils dérivent. Les glucoses connues sont jusqu'ici fort nombreuses. Ce sont :

1° La glucose ordinaire, elle se produit par l'hydratation de l'amidon sous l'influence des acides dilués ou sous l'influence de la diastase, ferment qui existe dans l'orge germée (malt); cette glucose se trouve en outre dans le miel, le sucre interverti et le sucre de raisin; elle constitue à elle seule le principe sucré de l'urine des diabétiques;

2° La maltose, qui ne diffère de la glucose que par son pouvoir rotatoire et que l'on obtient en ne prolongeant pas pendant trop longtemps l'action de l'orge germée sur l'amidon;

3° La lévulose, qui existe dans le sucre de canne interverti par les acides, et que l'on obtient pure en hydratant par les acides étendus un composé analogue à l'amidon, l'inuline;

4° La mannitose, obtenue par l'oxydation de la mannite;

5° La galactose, que l'on prépare en faisant agir les acides sur la lactose ou sucre de lait;

6° L'inosite, que l'on retire de la chair musculaire;

7° La sorbine, que l'on extrait du jus de baies de sorbier;

8° L'eucalyne, qui se produit dans la fermentation de la mélitose par suite de la destruction d'un autre principe sucré qui, uni à l'eucalyne, paraît constituer la mélitose.

Les quatre premières de ces glucoses ont entre elles de grandes analogies; elles ne diffèrent guère que par leur pouvoir rotatoire, par certaines propriétés physiques et par quelques propriétés chimiques de peu d'importance.

La galactose s'éloigne davantage des corps précédents. En effet, tandis que ceux-ci fournissent de l'acide saccharique par l'oxydation, la galactose fournit un acide isomère de ce dernier, l'acide mucique $C^6H^{10}O^8$.

Quant aux trois dernières glucoses elles diffèrent encore par des

propriétés plus marquées. Pendant que toutes les autres peuvent, sous l'influence de la levûre de bière, subir la fermentation alcoolique, ces derniers corps ne fermentent pas du tout ou ne fermentent que dans des conditions toutes spéciales.

Les glucoses s'altèrent à 100°, sous l'influence des alcalis, réduisent le tartrate cupro-potassique avec précipitation d'oxyde cuivreux de couleur rouge et ne sont point charbonnés à froid par l'acide sulfurique concentré. Elles se distinguent nettement de la mannite et de la dulcite, qui ne s'altèrent pas sous l'influence des alcalis à 100°.

Les éthers des glucoses ont reçu le nom de glucosides.

Un grand nombre de glucosides existent dans les végétaux, tels sont : l'amygdaline, l'arbutine, la phillyrine, la salicine, l'esculine, la populine, etc. Tous ces corps sont susceptibles, sous l'influence des agents d'hydratation, d'absorber les éléments de l'eau et de se dédoubler en glucose et en une foule d'autres produits, parmi lesquels on trouve : des acides, des aldéhydes, des ammoniaques composées, des phénols. Nous n'avons pas à nous étendre sur ces substances. Un fait seulement nous arrêtera, celui que l'on observe dans la saponification de la populine.

La populine a pour formule $C^{20}H^{22}O^{8}$. C'est un glucoside benzoïco-saligénique dont la formule rationnelle peut être écrite $(C^{6}H^{7}O)^{v}\left\{\begin{matrix}(OH)^{5}\\ O.C^{7}H^{5}O\end{matrix}\right.$ $CH^{2}\left\{\begin{matrix}O''\\ C^{6}H^{4}.OH\end{matrix}\right.$. $C^{6}H^{7}O$ est le radical pentatomique de la glucose, $CH^{2}\left\{\begin{matrix}-\\ C^{6}H^{4}.OH\end{matrix}\right.$ le résidu monatomique qui dérive de la saligénine $CH^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\ C^{6}H^{4}.OH\end{matrix}\right.$ par l'élimination du groupe OH, et $C^{7}H^{5}O$ le radical monatomique de l'acide benzoïque.

En absorbant les éléments de l'eau la populine doit donc pouvoir se transformer en glucose, saligénine et acide benzoïque.

$$\underbrace{(C^{6}H^{7}O)^{v}\left\{\begin{matrix}(OH)^{5}\\ O.C^{7}H^{5}O\end{matrix}\right. \quad CH^{2}\left\{\begin{matrix}O''\\ C^{6}H^{4}.OH\end{matrix}\right.}_{\text{Populine.}} + \underbrace{2H^{2}O}_{\text{Eau.}} = \underbrace{(C^{6}H^{7}O)^{v}(OH)^{5}}_{\text{Glucose}}$$

$$+ \underbrace{CH^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\ C^{6}H^{4}.OH\end{matrix}\right.}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^{7}H^{5}O\\ H\end{matrix}\Big\}O}_{\text{Acide benzoïque}}$$

Toutefois, si les actions sont ménagées, ce dédoublement complet ne se fait pas d'un seul coup, on obtient d'abord de l'acide benzoïque et de la salicine.

$$\begin{array}{r} (C^6H^7O)^v \left\{ \begin{array}{l} (OH)^3 \\ O.C^7H^5O \\ O'' \\ C^6H^4.OH \end{array} \right. \\ CH^2 \end{array} + H^2O = \begin{array}{r} (C^6H^7O)^v \left\{ \begin{array}{l} (OH)^4 \\ O'' \\ C^6H^4.OH \end{array} \right. \\ CH^2 \end{array} + \left. \begin{array}{r} C^7H^5O \\ H \end{array} \right\} O$$

Populine. Eau. Salicine. Acide benzoïque.

Ce n'est que par une action ultérieure que la salicine se transforme elle-même en saligénine et en glucose.

On voit par là que dans la saponification des glucosides, on peut, si la réaction est bien choisie et suffisamment ménagée, retirer un à un pour ainsi dire les divers produits qui entrent dans la composition de ces corps si complexes.

ETUDE DES PRINCIPAUX ALCOOLS HEXATOMIQUES.

Mannite $C^6H^{14}O^6$. La mannite a été découverte par Proust, et c'est Liebig qui en a déterminé la composition. Sa formule est $C^6H^{14}O^6$. Elle existe dans un grand nombre de substances végétales et dans les jus sucrés qui ont subi la fermentation visqueuse ou la fermentation lactique ; on l'extrait généralement de la manne, en épuisant cette substance par l'alcool ordinaire bouillant, filtrant à chaud et laissant cristalliser ; il est bon de purifier la mannite par plusieurs cristallisations successives.

M. Linnemann est parvenu à préparer artificiellement la mannite au moyen du sucre interverti ou de la glucose. A cet effet, il intervertit une certaine quantité de sucre de canne par l'acide sulfurique, sature ensuite la liqueur par un léger excès d'alcali, et ajoute au liquide de l'amalgame de sodium. La réaction développe assez de chaleur pour qu'il soit nécessaire de refroidir ; lorsqu'elle paraît terminée, on sature par l'acide sulfurique, on évapore à sec, et l'on extrait la mannite du résidu au moyen de l'alcool, comme s'il s'agissait de l'extraire de la manne.

La mannite est une substance solide, fusible à 166°, et pouvant, une fois fondue, rester liquide jusqu'à 140°. La mannite est inactive sur la lumière polarisée ; elle se dissout à 18° dans six fois et demie son poids d'eau ; à froid elle exige 80 p. d'alcool à 0,89 pour se dissoudre ; elle se dissout beaucoup mieux à l'ébullition dans ce

véhicule. L'alcool absolu n'en dissout qu'un quatorze-centième de son poids, l'éther ne la dissout pas du tout.

La mannite se dépose de sa solution alcoolique en cristaux prismatiques quadrilatères, minces, incolores et soyeux.

Sa solution aqueuse, mêlée au sulfate de cuivre, empêche la précipitation de ce dernier par la potasse. La liqueur alcaline portée à l'ébullition ne laisse pas déposer d'oxydule de cuivre. La liqueur de Fehling résiste également à l'action de la mannite.

Si l'on maintient la mannite à une température de 200° environ, une ébullition se manifeste ; la plus grande partie de ce sucre reste à peu près inaltérée et à peine colorée; une autre partie se déshydrate et se transforme en mannitane, premier anhydride de la mannite.

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{8\,vi}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\(OH)^4\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{8\,vi}\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^4\end{matrix}\right.}$$

Au-dessus de 300°, la mannite se détruit en laissant un charbon poreux. Si, au lieu de la calciner seule, on la mélange à huit fois son poids de chaux, on obtient de la métacétone. Si on la calcine avec de la potasse, il se forme du formiate, de l'acétate et du propionate de potassium.

La mannite n'est charbonnée ni à froid ni à chaud par l'acide sulfurique. Si l'on sature par le carbonate de baryum le produit qui résulte de cette réaction, on obtient en dissolution un sel de l'acide sulfomannitique. Cet acide répond à la formule :

$$\begin{matrix}SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\ C^6H^{8\,vi}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\\ SO^{2''}\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix} = C^6H^8\left\{\begin{matrix}(SO^4H)^2\\(OH)^4\end{matrix}\right.$$

Chauffé à 100° avec une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, la mannite donne un éther dichlorhydrique ou dibromhydrique cristallisé.

$$\underset{\textit{Dichlorhydrine.}}{C^6H^{8\,vi}\left\{\begin{matrix}Cl^2\\(OH)^4\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Dibromhydrine.}}{C^6H^{8\,vi}\left\{\begin{matrix}Br^2\\(OH)^4\end{matrix}\right.}$$

Avec les acides acétique, butyrique, valérique, benzoïque, etc., et à une température de 250°, il se produit des combinaisons neutres analogues aux éthers composés et aux corps gras qui, pour la plupart, dérivent de la mannitane. M. Berthelot les désigne sous le nom de *mannitanides*. Pour isoler ces combinaisons, on sature l'excès d'acide par un alcali, et l'on traite par l'éther, qui dissout le composé formé. Avec les anhydrides des acides monatomiques, on obtient des éthers qui correspondent à la mannite; en chauffant la mannite avec l'anhydride acétique à une température variable, on est parvenu à préparer les éthers suivants :

$$C^6H^{8\,VI}\left\{\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^2\\(OH)^4\end{matrix}\right. \qquad C^6H^{8\,VI}\left\{\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4\\(OH)^2\end{matrix}\right. \qquad C^6H^{8\,VI}(C^2H^3O^2)^6$$

Diacétine de la mannite. Tétracétine. Hexacétine.

L'acide tartrique forme avec la mannite un acide qui a reçu le nom d'*acide manni-tartrique*, $C^{30}H^{38}O^{36}$, dont nous avons déjà donné plus haut la formule décomposée (p. 154).

Avec l'acide azotique monohydraté, on obtient de la mannite hexanitrique :

$$C^6H^{8\,VI}(AzO^3)^6.$$

En chauffant au bain-marie, pendant environ quarante heures, un mélange de mannite, de potasse en solution aqueuse concentrée et de bromure d'éthyle, reprenant ensuite par l'éther et faisant évaporer ce liquide, on obtient l'éthyl-mannitane $C^{10}H^{20}O^5$ que l'on peut écrire $C^6H^{8\,VI}\left\{\begin{matrix}O''\\(OC^2H^5)^2\\(OH)^2\end{matrix}\right.$

Les bases se combinent facilement avec la mannite. On obtient ces combinaisons en dissolvant la base dans une solution de mannite et précipitant par l'alcool. On connaît deux composés calciques qui ont pour formule :

$$CaO,C^6H^{14}O^6 + H^2O \text{ et } CaO,(C^6H^{14}H^6)^2;$$

la baryte n'a fourni qu'un seul composé dont la formule est $(BaO)^2,C^6H^{14}O^6$; avec la strontiane on n'a obtenu également qu'une seule combinaison qui a pour formule $SrO,C^6H^{14}O^6$. Enfin l'acétate de plomb ammoniacal précipite la mannite et le précipité a pour formule $C^6H^{10}Pb^2O^6$.

Lorsqu'on soumet la mannite à des actions oxydantes, les effets

varient selon l'énergie des moyens employés : si ceux-ci sont très-énergiques, il se produit de l'acide oxalique ; s'ils le sont moins, comme cela a lieu avec l'acide azotique fort étendu, il se produit de l'acide saccharique, et si l'on fait agir le noir de platine sur une solution concentrée de mannite, on donne naissance à un acide qui a reçu le nom d'*acide mannitique*, ainsi qu'à un sucre inactif de la famille de la glucose, qu'on a nommé *mannitose*. L'acide mannitique dérive de la mannite par une réaction analogue à celle d'après laquelle les acides acétique, glycolique et glycérique dérivent respectivement de l'alcool, du glycol et de la glycérine.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\H\end{matrix}\right\}O + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Alcool. Oxygène. Eau. Acide acétique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^2O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Glycol. Oxygène. Eau. Acide glycolique.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^{5'''}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^3O'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

Glycérine. Oxygène. Eau. Acide glycérique.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^{8vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6 + O^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^6H^6O^{vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$$

Mannite. Oxygène. Eau. Acide mannitique.

Distillée dans un courant d'anhydride carbonique en présence d'une solution très-concentrée d'acide iodhydrique, la mannite se transforme en iodure d'hexyle $C^6H^{13}I$ d'après l'équation

$$C^6H^{14}O^6 + 11\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^6H^{13}\\I\end{matrix}\right\} + 5\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Mannite. Acide iodhydrique. Eau. Iodure d'hexyle. Iode.

Cette réaction fixe définitivement la formule de la mannite et rend inacceptable la formule $C^3H^7O^3$ que lui donnaient certains chimistes.

En présence de la levûre de bière, la mannite ne fermente pas ; si l'on maintient sa solution à 40°, après l'avoir mêlée avec de la craie et du fromage blanc, du tissu pancréatique ou de l'albumine, la fermentation a lieu ; il se dégage de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique, et il se produit de l'alcool, ainsi que des acides lactique et butyrique. Ces deux acides paraissent être le résultat d'une fermentation concomitante, mais différente de celle qui

fournit l'alcool. M. Berthelot affirme que, dans cette dernière, il ne se développe aucun globule de ferment.

Mannitane $C^6H^{12}O^5 = C^6H^{8\,VI}\left\{\begin{matrix}O'' \\ (OH)^4\end{matrix}\right.$. La mannitane, ou premier anhydride de la mannite, peut, suivant M. Berthelot, s'obtenir par trois procédés, qui sont : 1° la saponification des éthers mannitiques ou mannitaniques ; 2° l'action d'une température de 200° sur la mannite ; 3° l'action d'une température de 100° sur la mannite maintenue en contact avec l'acide chlorhydrique.

Pour saponifier les éthers, on peut, soit les chauffer avec l'eau à 240°, soit les chauffer à 100° avec une solution alcaline, soit enfin dissoudre la combinaison que l'on désire saponifier dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, l'alcool s'empare de l'acide de l'éther et la mannitane devient libre.

Quel que soit le procédé que l'on mette en usage pour la préparer, la mannitane doit être purifiée par plusieurs dissolutions successives dans l'alcool absolu qui la dissout seule.

La mannitane a pour formule $C^6H^{12}O^5$; elle est liquide et sirupeuse ; à 140°, elle émet quelques vapeurs ; au contact de l'air, elle absorbe l'humidité et finit par régénérer des cristaux de mannite ; cette régénération s'opère bien plus rapidement si l'on chauffe la mannitane, dans un tube scellé, avec de l'eau de baryte.

La mannitane chauffée, dans des tubes scellés, avec des acides, régénère les mêmes combinaisons neutres que la mannite.

En s'appuyant sur ces deux faits, que les mannitanides produisent de la mannitane lorsqu'on les saponifie, et qu'ils se régénèrent au moyen de la mannitane et des acides, M. Berthelot avait conclu que ce n'est point la mannite, mais bien la mannitane qui est un alcool, et que la mannite n'est qu'un hydrate de cet alcool. Il se base en second lieu sur le nombre de mannitanides qu'un même acide monobasique peut fournir avec la mannitane pour considérer ce corps comme un alcool hexatomique, nous nous sommes déjà étendu sur cette question (p. 155).

Mannide $C^6H^{10}O^4 = C^6H^{8\,VI}\left\{\begin{matrix}O'' \\ O'' \\ (OH)^2\end{matrix}\right.$. Le mannide, ou second anhydride de la mannite, a été obtenu par M. Berthelot comme produit secondaire, dans la préparation de la mannite butyrique.

C'est une substance sirupeuse un peu sucrée, puis amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le mannide fournit de la mannite dans les mêmes conditions que la mannitane; chauffé avec de l'acide benzoïque, il donne naissance à un composé neutre, soluble dans l'éther, qui paraît être la mannite benzoïque. On n'a pas pu pousser la déshydratation de la mannite au delà du mannide.

Dulcite $C^6H^{14}O^6$ (synonymie : *Dulcose*, *dulcine*). En 1848, il arriva de Madagascar une substance en petits rognons recouverts de cristaux et dont l'origne botanique est inconnue. De cette substance, Laurent put extraire la dulcite par un procédé fort simple, puisqu'il suffisait de l'épuiser par l'eau bouillante, de filtrer et d'abandonner la liqueur filtrée au refroidissement.

Depuis lors, M. Eichler a donné un procédé pour retirer du *Melampyrum nemorosum* une substance qu'il a nommée mélampyrine, et que M. Gilmer a démontré être identique avec la dulcite de Laurent.

Pour extraire la dulcite du *Melampyrum nemorosum*, on fait une décoction de cette herbe; on y ajoute assez de chaux pour rendre la liqueur alcaline, et l'on concentre. Arrivé à un degré de concentration assez avancé, on sature la chaux par l'acide chlorhydrique, et même on ajoute un léger excès de cet acide; on évapore encore un peu, et, en laissant refroidir, on obtient la dulcite en cristaux très-blancs.

La dulcite présente une saveur sucrée analogue à celle de la mannite; elle se dissout bien dans l'eau, difficilement dans l'alcool; son point de fusion est situé à 188°; à 275°, elle se détruit en se charbonnant.

La dulcite cristallise en prismes clinorhombiques; elle n'a aucun pouvoir rotatoire; les alcalis bouillants ne l'altèrent pas; les acides se comportent avec elle comme avec la mannite. Traitée par l'acide azotique, elle se convertit en acide oxalique et en acide mucique. D'après M. Carlet, il se produit en outre une certaine quantité d'acide paratartrique.

Avec la chaux et la baryte, la dulcite donne des combinaisons analogues à celles que fournit la mannite dans les mêmes circonstances; elle est également précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal.

En présence de la levure de bière, la dulcite ne fermente pas. Si

on la mêle avec de la craie, du fromage blanc et de l'eau, et si l'on abandonne le tout à 40°, il se produit de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique, de l'alcool, de l'acide butyrique et de l'acide lactique.

Sous l'influence de la chaleur, la dulcite peut perdre une molécule d'eau, et donner la dulcitane, que l'on isole en la dissolvant dans l'alcool; d'ailleurs la dulcitane peut s'obtenir au moyen de la dulcite par tous les procédés qui permettent d'obtenir la mannitane en partant de la mannite. La formule de la dulcitane est $C^6H^{12}O^5$.

Abandonnée à l'air libre, la dulcitane, qui est sirupeuse, se transforme en cristaux de dulcite.

En somme, la dulcite diffère de la mannite par sa forme cristalline, par son point de fusion situé à 188° et non à 166°, et par sa propriété de donner de l'acide mucique lorsqu'on l'oxyde. L'isomérie de la mannite et de la dulcite se continue dans les dérivés de ces deux corps. On a préparé un grand nombre d'éthers de la dulcite et de la dulcitane.

ÉTUDE DES GLUCOSES.

Glucose $C^6H^{12}O^6 + H^2O = (C^6H^7O)^v (OH)^5 + H^2O$. La glucose est extrêmement répandue. On la rencontre pure dans l'urine des diabétiques, et, à l'état de mélange avec la lévulose dans le miel et le sucre interverti. On peut l'obtenir par le dédoublement de certains principes organiques (*glucosides, p.* 158), ou par l'action des acides étendus ou de la diastase sur l'amidon. La cellulose peut également se transformer en glucose sous l'influence des acides.

La chondrine et la chitine soumises à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, donnent également un sucre de la famille des glucoses, mais on ignore encore si ces sucres sont identiques avec la glucose ordinaire.

On peut extraire la glucose soit du miel ou du sucre interverti, soit de l'urine des diabétiques, soit enfin, et c'est là le procédé le plus usité, la préparer au moyen de l'amidon.

Lorsque le miel ou le sucre interverti sont abandonnés à eux-mêmes pendant un certain temps, la glucose s'y dépose en cristaux. Si l'on traite alors la masse par de l'alcool froid, celui-ci enlève la lévulose qui surnage, et la glucose reste à peu près pure

Pour extraire la glucose de l'urine des diabétiques, on concentre le liquide au point d'amener la cristallisation de ce sucre. On lave les cristaux à l'alcool froid, puis on les redissout dans l'eau, et on les soumet à une nouvelle cristallisation.

Dans les cas de beaucoup les plus fréquents, toutes les fois qu'on a pour but non point d'extraire la glucose pour la reconnaître et l'analyser, mais bien de préparer ce corps, on a recours à l'action que les acides ou la diastase exercent sur l'amidon.

Veut-on faire usage de la diastase, on chauffe à 70° un mélange d'eau d'amidon et d'orge germée jusqu'à ce que la liqueur ne bleuisse plus par l'iode et ne soit plus précipitée par l'alcool, puis on filtre et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. La glucose cristallise au bout de quelque temps.

Lorsqu'on veut faire usage des acides, on fait un mélange d'amidon et d'acide sulfurique étendu, et l'on chauffe au moyen d'un courant de vapeur jusqu'à ce que la liqueur ne bleuisse plus par l'iode et ne précipite plus par l'alcool. Lorsqu'on a atteint ce premier résultat, on sature le liquide par le carbonate de calcium, on le filtre, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'abandonne à la cristallisation.

On peut substituer la cellulose à l'amidon : il faut d'abord dissoudre la cellulose dans l'acide sulfurique concentré, puis étendre d'eau, saturer une partie de l'acide, et achever l'opération, en chauffant pendant une douzaine d'heures à 100°.

La transformation de l'amidon en glucose mérite de fixer notre attention. Longtemps on a cru que c'était là un fait de simple hydratation ; on pensait que l'amidon $C^6H^{10}O^5$ se transforme en dextrine par une simple modification isomérique, et que la dextrine absorbe ensuite une molécule d'eau H^2O pour se transformer en glucose. Mais il résulte d'un travail très-important, de M. Musculus, qu'en réalité les choses ne se passent point ainsi. La diastase opère le dédoublement de l'amidon en glucose et dextrine, et le phénomène est comparable à la saponification par l'eau des éthers ou des corps gras. Lorsque le dédoublement de l'amidon est complet, la dextrine peut, à son tour, être partiellement saccharifiée. Par la diastase, cette saccharification est toujours incomplète. Avec les acides, les phénomènes sont identiques, à cette différence près que la saccharification de la dextrine formée d'abord est *beaucoup plus facile.*

La glucose est très-soluble dans l'eau, quoiqu'elle s'y dissolve avec moins de facilité que le sucre de canne. Une partie de glucose exige une partie et un tiers d'eau froide pour se dissoudre; elle est également soluble dans l'alcool ordinaire bouillant, moins bien dans l'alcool froid.

Lorsqu'on évapore une solution aqueuse de glucose, elle prend l'état sirupeux avant de cristalliser, et ce n'est qu'après un repos assez long que les cristaux se déposent.

Cristallisée, la glucose se présente sous la forme de mamelons, de choux-fleurs mal définis. Ces cristaux contiennent une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 70° ou à 80°, après avoir subi la fusion aqueuse.

La glucose est dextrogyre, son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 56°.

La glucose sèche peut être portée jusqu'à la température de 130° sans s'altérer. A 170°, elle perd de l'eau et se transforme en glucosane $C^6H^{10}O^5$. Si l'on continue à chauffer, elle donne les mêmes produits de décomposition que le sucre de canne.

Si l'on fait bouillir pendant longtemps la glucose avec les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus, elle s'altère en donnant des composés acides et ulmiques. Lorsque cette décomposition s'opère au contact de l'air, il se produit en outre de l'acide formique.

L'acide sulfurique concentré et froid transforme la glucose en un acide copulé sans la charbonner.

Les bases alcalines ou alcalino-terreuses se combinent facilement avec ce sucre, mais ces combinaisons sont très-instables, et se détruisent à la température de l'ébullition. On les obtient en dissolvant dans la solution glucosique la base dont on désire obtenir le glucosate, puis on précipite par l'alcool. On a pu obtenir ainsi le glucosate de baryum $C^6H^{10}O^6.Ba''$.

L'oxyde de plomb donne avec la glucose deux composés qui répondent aux formules :

$$C^6H^7O^7\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb''\\ \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb''\\ OH\end{array}\right. \quad \text{et} \quad (C^6H^7O)^2\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb''\\ \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb''\\ \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right\}Pb''\\ (OH)^4\end{array}\right. + 4H^2O$$

En présence d'un alcali, la glucose réduit à chaud les sels de cuivre.

La glucose se combine avec le chlorure de sodium; il se produit un composé cristallisé, dont la formule est $(C^6H^{12}O^6)^2NaCl + H^2O$.

Lorsqu'on fait bouillir la glucose avec du bioxyde de plomb, on observe un dégagement d'anhydride carbonique, tandis qu'il se produit du formiate et du carbonate de plomb.

Le chlore et les perchlorures détruisent la glucose en la charbonnant.

L'hydrogène naissant la convertit en mannite.

Enfin, les acides butyrique, acétique, stéarique, benzoïque, chauffés pendant cinquante ou soixante heures entre 100° et 120° avec la glucose, s'y combinent en éliminant de l'eau, et donnent des corps neutres analogues aux corps gras et aux mannitanides. ce sont les glucosides de M. Berthelot.

Traitée par l'anhydride acétique, la glucose donne un éther diacétique et un éther triacétique

$$\underset{\text{Diacétine.}}{C^6H^{10}(C^2H^3O)^2O^6} \qquad \underset{\text{Triacétine.}}{C^6H^9(C^2H^3O)^3O^6}$$

Le chlorure d'acétyle la convertit en une chloro-acétine de la formule

$$C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} (OC^2H^3O)^4 \\ Cl \end{matrix} \right.$$

qui traitée par l'acide azotique fumant fournit la nitracétine bien cristallisée

$$C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} (OC^2H^3O)^4 \\ AzO^3 \end{matrix} \right.$$

L'existence de ces deux composés découverts par M. Colley, montre clairement la constitution de la glucose; ce sucre est la première aldéhyde de la mannite, alcool hexatomique, fonctionne par conséquent encore comme alcool pentatomique.

Lévulose $C^6H^{12}O^6$. La lévulose se trouve mêlée à la glucose dans le sucre de canne interverti, le miel et le sucre de fruits acides; on peut l'extraire de ces mélanges par un procédé fort simple que nous devons à M. Dubrunfaut. Il consiste à dissoudre 10 grammes de sucre de canne interverti dans 100 grammes d'eau, et à ajouter à la solution 6 grammes de chaux éteinte. Au bout de

quelque temps, le tout se prend en une bouillie épaisse qu'on exprime avec une bonne presse. La partie solide est le sel calcaire de la lévulose. La totalité de la glucose reste en solution. Ce sel calcaire, délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'anhydride carbonique, fournit la lévulose pure ; il ne reste qu'à filtrer la solution et à l'évaporer.

On obtient plus rapidement la lévulose à l'état de pureté en saccharifiant, par les acides étendus, l'inuline, principe isomérique avec l'amidon.

La lévulose est sirupeuse, déliquescente et incristallisable. Elle se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau et l'alcool ordinaire, plus difficilement dans l'alcool absolu. Sa saveur est beaucoup plus sucrée que celle de la glucose.

Son pouvoir rotatoire est lévogyre et égal à — 106° à 15°, mais il varie beaucoup avec la température ; c'est ainsi qu'à 90° il diminue de moitié et devient égal à — 53°.

La glucose ayant, au contraire, un pouvoir rotatoire qui ne varie pas avec la température, on doit retrouver les variations du pouvoir rotatoire de la lévulose dans le sucre interverti, qui est un mélange à poids égaux de glucose et de lévulose. Et, en effet, le sucre interverti, dont le pouvoir rotatoire est de — 25° à 15°, devient moitié moindre à 52°, s'annule à 90°, et change de signe au-dessus de cette température.

A 170° la lévulose perd de l'eau et fournit de la lévulosane, $C^6H^{10}O^5$; à une température plus élevée elle donne les mêmes produits de décomposition que la saccharose. Elle forme avec la chaux un composé insoluble dont la formule est : $(C^6H^{12}O^6)^2\,(CaO)^3$.

La lévulose s'altère plus facilement que la glucose sous l'influence des acides ou de la chaleur; mais elle résiste mieux à l'action des ferments ou des alcalis. On a utilisé sa plus grande résistance à l'action des ferments pour la préparer : si, pendant le cours d'une fermentation, on prend de temps à autre le pouvoir rotatoire de la liqueur, on s'aperçoit qu'au bout d'un certain temps la déviation vers la gauche atteint un maximum et diminue ensuite ; en arrêtant la fermentation à ce dernier moment, on constate que la presque totalité de la glucose est détruite et que la liqueur ne contient principalement que de la lévulose.

Maltose $C^6H^{12}O^6$. Lorsqu'on a obtenu la glucose par la diastase et l'amidon, le produit a un pouvoir rotatoire de même sens, mais

triple de celui de la glucose ordinaire. Par l'action prolongée des acides étendus, la maltose se transforme en ce dernier sucre. Du reste, les différences qui existent entre la glucose et la maltose ne nous paraissent pas suffisantes pour faire de ce dernier sucre une espèce à part. Ce n'est point un isomère, c'est tout au plus un état allotropique de la glucose.

Galactose $C^6H^{12}O^6$. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps la lactose avec les acides minéraux étendus, ce corps se transforme en glucose ordinaire et en un nouveau sucre très-facilement fermentescible, qui a reçu le nom de *galactose*, et qui a pour formule $C^6H^{12}O^6$.

La galactose présente les réactions générales des glucoses avec les alcalis et le tartrate cupro-potassique.

Elle cristallise plus facilement que la glucose; son pouvoir rotatoire est dextrogyre et égal à + 83°,3 ; elle est soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool froid. Son caractère distinctif le plus saillant, c'est que lorsqu'on l'oxyde par l'acide azotique elle fournit de l'acide mucique; d'autre part, elle donne de la dulcite sous l'influence de l'hydrogène naissant, tandis que les autres glucoses se transforment par cette action en mannite.

Mannitose $C^6H^{12}O^6$. Nous avons déjà dit que lorsqu'on oxyde la mannite par le noir de platine, on obtient un mélange d'acide mannitique et d'un sucre directement fermentescible. Pour séparer celui-ci de l'acide mannitique, il suffit de saturer par la chaux, de précipiter par l'alcool, d'évaporer la liqueur filtrée et de la précipiter une seconde fois par l'alcool, après l'avoir amenée à consistance sirupeuse; on la filtre de nouveau et on l'évapore à siccité.

La mannitose est sirupeuse et incristallisable.

Elle est tout-à-fait inactive vis-à-vis de la lumière polarisée, elle présente toutes les réactions des autres glucoses.

ALCOOLS POLYGLUCOSIQUES.

Les chimistes n'ont pas réussi, jusqu'ici, à obtenir synthétiquement des alcools polyglucosiques bien définis à l'aide de la glucose, ce dernier corps ne présentant pas une suffisante résistance aux réactifs ; mais la nature végétale nous fournit un certain nombre de composés isomères qui répondent tous à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$

et qui représentent évidemment l'alcool diglucosique. Ces corps sont : le sucre de canne ou saccharose (sucre ordinaire) ; la mélitose, extraite de la manne d'Australie ; la tréhalose, que l'on retire d'une manne de Turquie nommée tréhala ; la mycose, extraite du seigle ergoté ; la mélézitose, qui a été retirée de la manne de Briançon, exsudation sucrée du mélèze ; la lactose, ou sucre de lait, et la synanthrose extraite de différentes synanthérées.

Un fait domine l'étude de ces sucres qui ne laisse aucun doute sur leur constitution : ils sont susceptibles de se dédoubler par l'hydratation en deux molécules d'une glucose unique ou de deux glucoses isomériques. Il est évident que si le dédoublement donnait toujours naissance à une seule et même glucose, il serait difficile de s'en rendre compte. Heureusement, plusieurs de ces composés se dédoublent en deux glucoses isomères que l'on peut séparer. L'analogie de propriétés qui existe entre tous ces corps permet, par suite, d'affirmer que les autres subissent le même dédoublement, avec cette seule différence qu'au lieu de produire deux glucoses distinctes, ils produisent deux molécules d'une seule et même glucose.

C'est dans le dédoublement de la saccharose, de la synanthrose, de la lactose et de la mélitose qu'il se produit deux glucoses différentes. Avec la saccharose et la synanthrose, il se forme de la glucose et de la lévulose ; la lactose fournit de la galactose et de la glucose ; enfin avec la mélitose il se produit de l'eucalyne et de la glucose.

La formule rationnelle qui rend compte du dédoublement du sucre de canne et de ses isomères est la suivante :

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{\begin{matrix} C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} (OH)^4 \\ O'' \\ (OH)^4 \end{matrix} \right. \\ C^6H^7O^v \end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{\left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O} = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^7O^v(OH)^5} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^7O^v(OH)^5}$$

On voit que ces sucres ne sont autres que des alcools diglucosiques provenant de la condensation, en une seule molécule, et avec élimination d'eau, soit de deux molécules d'une même glucose, soit de deux molécules de deux glucoses distinctes.

On voit, de plus, que le sucre de canne et ses isomères sont des alcools octatomiques. M. Schützenberger a, en effet, obtenu un dérivé octacétique de la saccharose.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ALCOOLS POLYGLUCOSIQUES.

Sucre de canne ou **saccharose** $C^{12}H^{22}O^{11}$. Le sucre de canne existe dans le jus de la canne à sucre, du sorgho, du maïs, de la betterave, de la carotte, de l'érable. On a cru jusqu'à ces dernières années que les fruits acides n'en contenaient aucune trace, mais M. Buignet a démontré, en 1861 : 1° que la plupart des fruits acides contiennent une partie assez considérable de leur matière sucrée à l'état de sucre de canne ; 2° que la partie qui n'est pas à l'état de saccharose, est à l'état de sucre interverti, ce qui démontre, puisque le sucre de canne est le seul qui fournisse du sucre interverti, que la matière sucrée a toujours commencé par être de la saccharose ; 3° que ce qui produit l'inversion dans les fruits, ce n'est pas l'acide, mais une substance organique qui joue le rôle de ferment ; 4° que, selon toutes les probabilités, le sucre se forme au détriment de l'amidon qui existe dans les fruits.

On retire le sucre de canne de la canne à sucre ou de la betterave. Nous décrirons, seulement d'une manière générale, les procédés d'extraction qui sont tout industriels, et dont les détails ne sauraient trouver place ici. Pour extraire le sucre de la canne, on exprime le suc de cette plante. On le chauffe avec quelques centièmes de chaux (défécation) pour éliminer les substances albuminoïdes qui viennent alors se séparer sous forme d'écume ; enfin, on évapore et l'on fait cristalliser.

Le sucre ainsi obtenu porte le nom de *sucre brut* ou *cassonade ;* on le soumet à l'opération du raffinage. Cette opération consiste à dissoudre de nouveau le sucre dans l'eau, à décolorer la dissolution par le noir animal en poudre et le sang de bœuf, et à la faire cristalliser une seconde fois après l'avoir filtrée.

La cristallisation s'opère dans des moules coniques. Quand elle est terminée, on soumet le pain au clairçage ; pour claircer le sucre, on fait filtrer du sirop de sucre pur à travers cette substance. Le sirop qui est saturé de sucre ne peut en dissoudre, mais dissout les matières étrangères, et le pain de sucre devient parfaitement blanc.

Le procédé qui sert à extraire le sucre de la betterave est identique avec le précédent, avec cette différence, que lorsqu'on a

retiré et déféqué le jus, au lieu de l'évaporer immédiatement, on commence par le filtrer sur du noir animal en grains.

A 100°, le sucre en solution se transforme partiellement en produits incristallisables qui entravent considérablement la cristallisation du sucre et entraînent une grande partie de cette substance dans les mélasses. Pour obvier à cette perte, on évapore les jus sucrés dans de grands appareils spéciaux, dans lesquels on peut faire le vide. Le point d'ébullition du liquide se trouvant considérablement abaissé par la diminution de pression, on effectue l'évaporation à basse température et l'on empêche par suite la formation de produits incristallisables.

Lorsqu'on veut obtenir le sucre en gros cristaux (sucre candi), on abandonne dans une étuve sa solution aqueuse préalablement évaporée au point de marquer 37° à l'aréomètre Baumé.

Si l'on cuit le sirop jusqu'à ce qu'en y plongeant le doigt mouillé et le replongeant immédiatement dans l'eau froide, on enlève une couche qui soit fragile après avoir été détachée et roulée, on obtient le sucre d'orge. En aromatisant ce sucre avec diverses essences, on a le sucre de pomme.

Le sucre de canne est soluble en toute proportion dans l'eau bouillante, et fort soluble dans l'eau froide ; ses solutions forment un sirop avant de cristalliser ; il est insoluble dans l'alcool absolu et l'éther ; l'alcool ordinaire bouillant le dissout un peu.

Le sucre de canne cristallise en prismes clinorhombiques, hémiédriques, durs et anhydres. Il a pour densité 1,606. Il dévie à droite la lumière polarisée, et son pouvoir rotatoire moléculaire est égal à + 73°,8; il ne varie pas sensiblement avec la température.

Lorsqu'on chauffe le sucre de canne, il fond à 160° sans s'altérer ; mais si l'on prolonge l'action de cette température, il se dédouble en glucose et en lévulosane.

$$\underset{\text{Saccharose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^{6}H^{10}O^{5}}$$

On peut extraire ce dernier composé du mélange, en détruisant la glucose par la fermentation et évaporant les solutions. Toutefois, on ne l'obtient jamais pure. Chauffée avec les acides étendus, cette lévulosane donne naissance à de la lévulose.

Si l'on porte la saccharose à une température élevée, il se forme des produits qui ont été désignés sous les noms d'*acide caramélique*, de *caramélan*, etc. Ces produits sont bruns ou noirs, impos-

sibles à purifier, et paraissent être le résultat d'une condensation moléculaire avec perte d'eau.

Les acides étendus et bouillants changent le pouvoir rotatoire du sucre de canne, et le transforment en un mélange de glucose et de lévulose, qui a reçu le nom de *sucre interverti*.

Si l'on prolonge l'action des acides étendus bouillants sur le sucre de canne, et que ces acides soient énergiques, on obtient des composés ulmiques.

Enfin, les acides organiques gras, tels que l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide stéarique, se combinent à chaud avec le sucre, en formant des corps neutres analogues aux corps gras; l'acide tartrique se combine aussi avec la saccharose dans ces conditions. L'acide sulfurique concentré s'échauffe avec le sucre de canne, et la masse noircit. En refroidissant on peut obtenir un acide conjugué.

L'anhydride acétique transforme la saccharose en une série d'éthers acétiques (monacétique, tétracétique, heptacétique) et donne finalement de la saccharose octacétique $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$.

La saccharose se combine avec la potasse, la baryte, la chaux, etc. Ces composés résistent très-bien à une température de 100°.

Lorsqu'on dissout la chaux dans de l'eau sucrée, il se produit un composé dont la formule est $C^{12}H^{22}O^{11}$, CaO et qui est fort soluble. Sous l'influence de la chaleur, la solution de ce corps se coagule, et il se précipite un nouveau composé, la saccharose tricalcique, dont la formule est $C^{12}H^{22}O^{11}$, 3CaO; mais si on laisse refroidir les liqueurs, tout se redissout.

On a également analysé la saccharose barytique $C^{12}H^{22}O^{11}$, BaO, qui est très-peu soluble dans l'eau. Enfin, en précipitant l'eau sucrée par l'acétate de plomb ammoniacal, on obtient un corps qui a pour formule $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11}$.

Tous ces composés, traités par l'anhydride carbonique en présence de l'eau, régénèrent la saccharose pure.

Les dissolutions de saccharose ne réduisent que très-lentement le tartrate cupro-potassique; lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde d'argent avec un mélange d'eau sucrée et d'une solution alcaline, on obtient de l'argent métallique.

Le chlore attaque le sucre à la température de 100°; il se forme des composés noirs mal connus. Les perchlorures agissent de la *même manière*.

Bouilli avec du chlorure de calcium ou d'ammonium, le sucre s'intervertit.

Lorsqu'on soumet le sucre de canne à l'action de la levûre de bière, il fermente ; mais au préalable, il s'intervertit. La fermentation du sucre ne s'accomplit bien que si les liqueurs sont étendues.

Si, au lieu de soumettre le sucre à l'action de la levûre, on abandonne à l'air sa solution aqueuse mêlée de phosphate d'ammonium, il se développe un ferment différent de la levûre de bière, qui le transforme également en anhydride carbonique et alcool, seulement l'inversion s'opère avec beaucoup plus de lenteur; quelquefois même elle n'est pas du tout apparente. D'après M. Jodin, pendant l'été cette fermentation particulière s'accompagnerait de la formation d'une modification isomérique de la saccharose, qu'on a désignée sous le nom de *parasaccharose*.

Le sucre de canne est un puissant agent de conservation pour les substances animales et végétales

Sous l'influence des oxydants, il donne de l'acide oxalique, de l'acide saccharique et de l'acide tartrique.

Sucre interverti. Nous avons dit que le sucre de canne s'intervertit sous l'influence des acides. Le sucre qui prend naissance dans ces circonstances est identique avec celui qui se rencontre dans le miel et dans les fruits acides. Il est incristallisable. Abandonné à lui-même pendant longtemps, il laisse déposer des cristaux de glucose.

Nous avons vu, en nous occupant de la lévulose, comment on pouvait extraire ce dernier corps du sucre interverti. Enfin, nous avons parlé des modifications qu'éprouve son pouvoir rotatoire par la chaleur.

Pour compléter son étude et démontrer complétement que ce sucre est un mélange à poids égaux de glucose et de lévulose, il faut ajouter que, lorsque de la glucose s'est déposée en cristaux dans le sucre interverti, le pouvoir rotatoire de la partie restée liquide est devenu plus fortement lévogyre, mais qu'il suffit de redissoudre la glucose dans la partie liquide au moyen d'une douce chaleur pour rendre au sucre interverti ses propriétés premières.

Mélitose $C^{12}H^{22}O^{11} + 3\ H^2O$. La mélitose a été extraite par M. Berthelot, de la manne d'Australie, exsudation sucrée produite par certaines espèces d'*Eucalyptus* de la terre de Van-Diemen,

On la prépare aisément en traitant cette manne par l'eau, décolorant la solution aqueuse par le charbon animal, faisant cristalliser, comprimant les cristaux dans du papier Joseph, et purifiant le produit par une nouvelle cristallisation.

La mélitose cristallisée répond à la formule $C^{12}H^{22}O^{11} + 3\ H^2O$. A 100°, elle perd 2 H^2O, et à 130°, elle laisse dégager la dernière molécule d'eau ; mais à cette température elle commence à s'altérer ; si on la chauffe plus fortement, elle se résout dans les principes qui prennent naissance lorsqu'on détruit les sucres par la chaleur.

La mélitose se dissout facilement dans l'eau ; ses solutions ne deviennent pas sirupeuses avant de cristalliser, et ne sont point précipitées par l'alcool. Elles ont une tendance à se couvrir de moisissures.

La mélitose est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire est égal à +102° ; si l'on chauffe pendant un quart d'heure ce sucre avec de l'acide sulfurique, ce pouvoir rotatoire se modifie ; mais il ne change pas de signe, comme cela a lieu pour la saccharose.

La solution aqueuse de baryte n'altère pas la mélitose à 100°, et ce sucre n'exerce pas d'action réductrice sur le tartrate cupropotassique. L'acétate de plomb ammoniacal donne un précipité dans les solutions de mélitose.

L'acide chlorhydrique fumant transforme à l'ébullition ce principe sucré en des substances noires indéterminées.

L'acide sulfurique étendu et bouillant communique à la mélitose la propriété de réduire le tartrate double de potassium et de cuivre. Si l'on évapore, après l'avoir saturée, la liqueur qui contient la mélitose ainsi modifiée, on obtient un sucre sirupeux et incristallisable appartenant à la famille de la glucose.

Chauffée avec l'acide azotique, la mélitose fournit de l'acide mucique et de l'acide oxalique. Ce caractère la différencie nettement du sucre de canne. Enfin, sous l'influence de la levûre de bière, elle fermente, mais ne donne que la moitié de l'alcool et de l'acide carbonique que produirait dans les mêmes circonstances un poids équivalent de sucre de canne. Quand la fermentation est terminée, il reste dans la liqueur une glucose non fermentescible, l'*eucalyne* $C^6H^{12}O^6$. Cette dernière est dextrogyre ; $\alpha = +55°$.

Si, au lieu de soumettre la mélitose à la fermentation, on met à fermenter le produit que ce sucre fournit, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique étendu, on obtient le même résultat ; la moitié

seulement de la masse se transforme en anhydride carbonique, alcool, etc., et il reste un poids d'eucalyne égal à la moitié du poids de la matière employée. Ceci tend à prouver que la mélitose, modifiée par les acides, constitue un mélange à molécules égales d'eucalyne et d'un sucre fermentescible. Si cela est, on peut calculer le pouvoir rotatoire de ce deuxième sucre en connaissant celui de l'eucalyne et de la mélitose modifiée ; or, un pareil calcul donne pour ce nouveau sucre un pouvoir rotatoire à peu près égal à celui de la glucose ordinaire.

Ainsi, comme le sucre de canne, la mélitose paraît avoir un groupement complexe, et contenir les éléments de deux autres sucres plus simples, de la glucose et de l'eucalyne.

Tréhalose $C^{12}H^{22}O^{11} + 2\ H^2O$. La tréhalose a été extraite, par M. Berthelot, d'une manne venue de Turquie, et qui porte le nom de *tréhala*.

Pour préparer ce principe sucré, on épuise le tréhala par l'alcool bouillant. La tréhalose cristallise parfois lorsque la liqueur se refroidit ; d'autrefois on est obligé d'évaporer et d'abandonner la solution à elle-même pendant quelques jours pour obtenir des cristaux. Ces cristaux doivent être exprimés avec du papier Joseph, et redissous dans de l'alcool bouillant ; on décolore la liqueur par le noir animal ; il suffit de l'abandonner au refroidissement, après l'avoir filtrée, pour que la cristallisation s'opère. La tréhalose ainsi obtenue doit être purifiée par une ou deux nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant.

La tréhalose cristallise en octaèdres rectangulaires, durs, croquant sous la dent, et doués d'une saveur sucrée. Ils ont pour formule : $C^{12}H^{22}O^{11} + 2\ H^2O$. A 100°, ils perdent leur eau de cristallisation.

Si l'on chauffe brusquement la tréhalose à 120°, elle peut fondre ; mais si on lui fait subir lentement l'action de la chaleur, elle se déshydrate sans fondre, et on peut alors élever la température jusqu'à 180° sans décomposer ce sucre, qui est beaucoup plus stable que la saccharose ou la mélitose.

La tréhalose se dissout facilement dans l'eau, et cette solution devient sirupeuse avant de cristalliser ; elle se dissout également dans l'alcool bouillant, quoique à un degré moindre, très-peu dans l'alcool froid, et pas du tout dans l'éther.

La tréhalose est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire moléculaire

est égal à + 199°. Il ne varie pas sensiblement avec la température, et il est après vingt-quatre heures ce qu'il était au moment où l'on venait de faire la dissolution, quand bien même cette dissolution aurait été faite avec de la tréhalose desséchée à 180°.

L'acide sulfurique étendu et bouillant attaque difficilement la tréhalose; en prolongeant l'ébullition pendant quelques heures, on modifie le pouvoir rotatoire de ce sucre, qui devient quatre fois moins actif.

La tréhalose fermente difficilement par l'action directe de la levûre de bière; lorsqu'elle a été préalablement modifiée par les acides étendus, la fermentation devient très-facile.

A 100°, la tréhalose n'est altérée ni par la potasse ni par la baryte, et elle ne réduit pas le tartrate de potassium et de cuivre. Ses solutions aqueuses sont précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal.

L'acide chlorhydrique fumant noircit la tréhalose à 100°; l'acide sulfurique concentré la charbonne à la même température; quant à l'acide azotique, il l'oxyde avec production d'acide oxalique, mais jamais avec production d'acide mucique.

A 180°, ce sucre se combine aux acides stéarique, benzoïque, acétique et butyrique, et donne naissance à des corps analogues aux glucosides, aux mannitanides et aux corps gras.

Mycose $C^{12}H^{22}O^{11} + 2\,H^2O$. La mycose a été extraite, par M. Mitscherlich, du seigle ergoté. On épuise par l'eau la substance pulvérisée, on précipite la liqueur par le sous-acétate de plomb, et l'on filtre; la solution débarrassée par l'hydrogène sulfuré du plomb qu'elle contient, et évaporée à consistance de sirop épais, laisse déposer des cristaux de mycose, qu'on lave à l'alcool froid, et qu'on purifie par plusieurs cristallisations. Son pouvoir rotatoire est + 192°.

La mycose paraît être identique avec la tréhalose; son pouvoir rotatoire est cependant moindre.

Mélézitose $C^{12}H^{22}O^{11}$. La mélézitose a été extraite, par M. Berthelot, de la manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze (*Pinus larix*).

Pour préparer ce sucre, on traite la manne de Briançon par l'alcool bouillant, et l'on évapore la liqueur à consistance d'extrait. Au bout de quelques semaines, il se dépose des cristaux que l'on exprime et que l'on purifie en les faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool bouillant.

Ces cristaux vus au microscope apparaissent comme des prismes rhomboïdaux obliques. Leur saveur est sucrée, mais bien moins que celle du sucre de canne ; ils possèdent de l'eau de cristallisation qu'ils perdent facilement par efflorescence. Desséchés à 110°, ils répondent à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$.

La mélézitose fond aux environs de 140°; au-dessous de 200°, elle se détruit en donnant les mêmes produits de décomposition que les autres sucres; elle est très-soluble dans l'eau, d'où elle ne se dépose qu'après que les dissolutions sont devenues sirupeuses; elle se dissout aussi un peu dans l'alcool bouillant, très-peu dans l'alcool froid, et pas du tout dans l'éther.

La mélézitose est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est égal à + 94°. Sous l'influence des acides étendus, et particulièrement de l'acide sulfurique, ce pouvoir rotatoire se modifie et devient égal à celui de la glucose ordinaire. Cette modification exige environ une heure pour se produire; elle est donc plus lente qu'avec le sucre de canne, et plus rapide qu'avec la tréhalose. Il est à remarquer que, pendant que l'action des acides dédouble le sucre de canne et la mélitose en deux glucoses différentes, cette même action paraît avec la tréhalose et la mélézitose ne produire qu'un sucre unique.

La mélézitose est susceptible de subir la fermentation alcoolique, mais d'une manière lente et difficile. Au contraire, la fermentation se produit très-facilement, si l'on a soin de faire précéder l'action de la levûre de bière, de celle des acides étendus et bouillants.

Les alcalis n'altèrent point la mélézitose à 100°, et le tartrate cupro-potassique n'est point réduit par elle. L'acide sulfurique carbonise à froid cette matière sucrée, et l'acide chlorhydrique la brunit très-vite à la température de l'ébullition.

Sous l'influence de l'acide azotique, la mélézitose s'oxyde avec production d'acide oxalique, mais on n'observe jamais dans cette réaction la production de l'acide mucique.

Lactose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. La lactose se trouve principalement dans le lait des mammifères, on l'en retire en coagulant le caséum que contient ce liquide par une petite quantité d'acide sulfurique. On filtre, on évapore, et l'on fait cristalliser. Les cristaux doivent être redissous dans l'eau, et leur dissolution décolorée par le noir animal, puis soumise de nouveau à la cristallisation.

M. G. Bouchardat a rencontré récemment la lactose dans le règne

végétal, dans le suc du sapotillier, arbre de la Martinique qui produit du caoutchouc.

Le sucre de lait cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, d'une densité de 1,53. Il est dur, transparent, craque sous la dent, et ne présente qu'une saveur très-faiblement sucrée ; il se dissout à froid dans 6 parties d'eau et à la température de l'ébullition dans 2 1/2 parties du même liquide.

L'alcool froid et l'éther ne le dissolvent pas. Les cristaux de lactose desséchés à 100° répondent à la formule $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Si on les chauffe à 150°, ils perdent leur eau de cristallisation. A cette température, ils commencent, du reste, à s'altérer un peu, et à 170°, ils se détruisent complétement.

Le sucre de lait est doué d'un pouvoir rotatoire dextrogyre. Ce pouvoir, rapporté à la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ est égal à + 59°,3. Il est plus fort de 3/8 avec les solutions récentes, mais il diminue rapidement pour atteindre ce terme constant.

Lorsqu'on chauffe le sucre de lait avec les acides minéraux étendus, on le transforme en galactose et en glucose, et son pouvoir rotatoire se trouve modifié.

La lactose se carbonise à 100° sous l'influence de l'acide chlorhydrique fumant et de l'acide sulfurique concentré. L'acide chlorhydrique gazeux se combine à la lactose, en donnant une masse grise d'où l'acide sulfurique le chasse.

Oxydé par l'acide azotique, le sucre de lait fournit de l'acide mucique et de l'acide oxalique. M. Liebig a en outre constaté dans cette réaction la formation de l'acide saccharique et de l'acide tartrique ordinaire.

Traitée par un mélange d'acides azotique et sulfurique, la lactose donne un produit nitré ; ce produit, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool, et peut se déposer en cristaux de sa solution alcoolique ; il est explosible au-dessus de 100°.

La lactose se combine avec les bases, telles que la soude ou la potasse, dans la proportion de une molécule de sucre pour 3 de base. On prépare ces combinaisons en dissolvant l'alcali dans la solution de sucre de lait et précipitant par l'alcool.

On peut retirer intact le sucre de lait de ces combinaisons obtenues à froid ; mais si l'on chauffe ces dernières à 100°, elles jaunissent et se détruisent à la manière des glucosates.

Lorsqu'on dissout du sulfate de cuivre dans une solution de sucre

de lait, et qu'on ajoute de la potasse à la solution, il se forme un précipité qui se dissout de nouveau. Si l'on ajoute une plus grande quantité de potasse, il se produit, à une douce chaleur, un dépôt d'oxydule de cuivre. La lactose réduit également le tartrate cupro-potassique.

Le sucre de lait ne fermente pas en présence de la levûre de bière, mais, en présence des substances animales, une portion se transforme en galactose, qui subit la fermentation alcoolique, tandis que la majeure partie se transforme en acide acétique et butyrique. Selon M. Luboldt, il se produit toujours une certaine quantité d'alcool, lorsque le sucre de lait fermente entre 15° et 20°; mais à mesure que l'acidité se manifeste, la fermentation alcoolique devient moins intense sans toutefois s'arrêter complètement.

La solution du sucre de lait est précipitée par l'acétate de plomb ammoniacal. L'acide tartrique se combine avec la lactose à la température de 100°.

Synanthrose $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Cette matière sucrée a été retirée récemment par M. Popp des tubercules des Synanthérées, où elle se trouve en même temps que la glucose. Les tubercules des espèces *Dahlia variabilis* ou *Helianthus tuberosus* sont exprimés, le jus est précipité par le sous-acétate de plomb, filtré et débarrassé par l'hydrogène sulfuré, du plomb qu'il contient en dissolution.

La solution est additionnée de magnésie, pour neutraliser la majeure partie de l'acide acétique, et ensuite évaporée au bain-marie; le résidu est traité à plusieurs reprises par de petites quantités d'alcool qui dissout la glucose, et laisse la synanthrose insoluble. Ce sucre constitue une masse blanche, non cristalline qui attire avidement la vapeur d'eau de l'air et finit par se liquéfier. L'alcool absolu et l'éther ne le dissolvent que très-difficilement.

La synanthrose est inactive sur la lumière polarisée; chauffée avec les acides étendus, elle donne un mélange de glucose et de lévulose. Sous l'influence de la levûre, elle subit le même dédoublement et les deux sucres formés fermentent ensuite.

A l'ébullition, elle ne réduit que lentement le tartrate cupro-potassique.

ANHYDRIDES DES ALCOOLS POLYGLUCOSIQUES

De même qu'à la glucose et à la lévulose correspondent deux anhydrides connus, la glucosane et la lévulosane, qui en dérivent par perte de H^2O, et aux autres glucoses des anhydrides peu connus qui en dérivent de la même manière; de même aux alcools di, tri..., *n* glucosiques doivent correspondre des anhydrides qui en dérivent par élimination de une, deux, trois... *n* molécules d'eau

Or, si nous établissons les formules qu'auraient les premiers anhydrides des divers alcools polyglucosiques, nous verrons qu'ici, comme pour les anhydrides des glycols et des glycérines condensés, ces formules sont des multiples les unes des autres :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^7O^v(OH)^5} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underbrace{C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^3\end{matrix}\right. = C^6H^{10}O^5}_{\text{1er anhydride glucosique.}}$$

$$\underset{\text{Alcool diglucosique.}}{\begin{matrix}C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}(OH)^4\\O''\end{matrix}\right.\\C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}\\(OH)^4\end{matrix}\right.\end{matrix}} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^2\end{matrix}\right.\\C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^4\end{matrix}\right.\end{matrix} = C^{12}H^{20}O^{10}}_{\text{1er anhydride diglucosique.}}$$

$$\underset{\text{Alcool triglucosique.}}{\begin{matrix}C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}(OH)^4\\O''\end{matrix}\right.\\C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}(OH)^5\\O''\end{matrix}\right.\\C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}\\(OH)^4\end{matrix}\right.\end{matrix}} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^2\end{matrix}\right.\\C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^5\end{matrix}\right.\\C^6H^7O^v\left\{\begin{matrix}O''\\(OH)^4\end{matrix}\right.\end{matrix} = C^{18}H^{30}O^{15}}_{\text{1er anhydride triglucosique.}}$$

La formule $C^6H^{10}O^5$ du premier anhydride glucosique est le rapport adopté pour représenter la composition d'une série de corps qui tous peuvent produire de la glucose en s'hydratant.

Ces corps sont les diverses espèces de fécule et l'amidon, que l'on désigne sous le nom général de substances amylacées, le glycogène, l'inuline, la cellulose, la tunicine, la dextrine et les gommes.

Bien qu'ayant une composition constante, la matière amylacée, l'inuline, la cellulose et la tunicine ne cristallisent point et pré-

sentent une structure fibreuse ou cellulaire, facilement reconnaissable au microscope. Ce sont des débris d'organes, des corps organisés. La dextrine et les gommes ne présentent plus la structure organisée mais elles ne présentent pas encore la structure cristalline; elles servent de type à toute cette classe de substances qui sont susceptibles de former des masses partout homogènes, sans aspect cristallin, et que l'on nomme *corps colloïdaux*.

La formule la plus simple qui puisse exprimer la composition de ces corps est celle du premier anhydride glucosique $C^6H^{10}O^5$, rien ne démontre cependant que cette formule représente vraiment le poids de leur molécule. Bien plus, leur état organisé ou tout au moins colloïdal paraît prouver que leur molécule correspond à une formule multiple de la précédente. Ces corps seraient donc les premiers anhydrides des alcools polyglucosiques. Ils pourraient aussi être ces alcools eux-mêmes, parce que l'analyse ne saurait que difficilement décider entre deux formules aussi voisines que celles de l'alcool triglucosique, $C^{18}H^{32}O^{16}$ et celle de son premier anhydride, $C^{18}H^{30}O^{15}$.

Pour déterminer le degré de complication moléculaire des divers corps qui nous occupent, on doit s'appuyer sur ce fait exposé plus haut, que dans la saponification des éthers glucosiques, on peut retirer, pour ainsi dire une à une, les diverses substances qui entrent dans leur composition.

Si donc l'amidon était l'anhydride diglucosique, il devrait, sous les influences hydratantes, se résoudre d'un seul coup en deux molécules de glucose. Mais si l'amidon était l'anhydride triglucosique ou l'alcool triglucosique lui-même, il devrait pouvoir, sous l'influence de réactifs peu énergiques, se dédoubler premièrement en glucose et en alcool ou anhydride diglucosique, lequel, par une action plus énergique, se transformerait ensuite en deux molécules de glucose.

$$\begin{matrix} C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)^2 \end{matrix} \right. \\ C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)^3 \end{matrix} \right. \\ C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)^4 \end{matrix} \right. \end{matrix} + H^2O = C^6H^7O^v(OH)^5 + \begin{matrix} C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)^2 \end{matrix} \right. \\ C^6H^7O^v \left\{ \begin{matrix} O'' \\ (OH)^4 \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

1er anhydride triglucosique. — Eau. — Glucose. — 1er anhydride diglucosique.

Or, c'est ce dernier cas que l'on observe. M. Musculus a vu que,

lorsqu'on fait agir la diastase sur l'amidon, celui-ci se dédouble en dextrine et glucose. Sous l'influence des acides étendus à la température de 100°, la dextrine se transforme à son tour en glucose. L'amidon doit être, par suite, considéré comme l'anhydride triglucosique. Lorsqu'on l'hydrate, il donne de la glucose et de la dextrine qui représente l'anhydride diglucosique, puis celui-ci se résout en deux nouvelles molécules de glucose ; l'amidon doit donc être représenté par une des deux formules $C^{18}H^{32}O^{16}$ ou $C^{18}H^{30}O^{15}$.

Quant à la cellulose, il est clair que si l'amidon est un produit de condensation, elle doit en être un aussi, puisque sa structure est plus organisée encore. On ignore s'il existe plusieurs espèces de cellulose. Jusqu'ici on n'en connaît qu'une. Mais on se sert, pour la purifier, des alcalis et des acides bouillants, et ces moyens pourraient bien ramener à cet état unique des produits beaucoup plus compliqués.

Quoi qu'il en soit, dans la saccharification de la seule cellulose que nous connaissions, on n'a pas observé de dédoublement net, semblable à celui que subit l'amidon, et l'on ne peut rien présumer sur le degré de condensation de ce corps.

Ces considérations sur l'amidon ou la cellulose, bien que reposant encore sur des hypothèses, sont d'une haute importance. Si les faits qu'elles font pressentir étaient rigoureusement démontrés, ces corps ne seraient plus les générateurs des glucoses, ils seraient engendrés par eux.

Du reste, si les principes immédiats azotés des animaux et des végétaux, tels que les principes albuminoïdes (*voy.* Corps non sériés) et la gélatine, étaient des dérivés ammoniacaux des glucoses, comme certaines expériences le font supposer, les glucoses seraient le foyer de production de toutes les substances organisées, l'élément premier de la vie.

Ces questions sont sans doute fort obscures et ne laissent pas espérer une solution prochaine ; mais les hypothèses auxquelles elles donnent lieu se déduisent des faits que nous connaissons avec une logique si ferme, et sont d'une importance telle que j'ai cru devoir les indiquer ici.

Les composés que nous venons de passer en revue comme représentant les classes des alcools tétra, penta et hexatomiques, ont été réunis jusqu'ici sous le nom de sucres. Ainsi, l'érythrite, la mannite,

la dulcite, les glucoses, le sucre de canne et ses isomères étaient des sucres. Nous n'avons pas cru devoir conserver cette dénomination générale, qui ne repose sur aucun caractère commun bien déterminé (*).

ÉTUDE DES PRINCIPAUX ANHYDRIDES POLYGLUCOSIQUES.

Matière amylacée $[C^6H^{10}O^5]^n$. On trouve cette substance déposée en grains dans certaines parties des plantes : c'est surtout dans le périsperme et les cotylédons des grains qu'on la rencontre. Dans le commerce, on désigne sous le nom de fécule la matière amylacée extraite des pommes de terre, et sous le nom d'amidon celle qu'on extrait de la farine des céréales. On vend aussi certaines fécules exotiques connues sous les noms d'arrow-root, de sagou, de tapioca, etc.

Pour extraire la fécule contenue dans les pommes de terre, on rape ces tubercules, et l'on dirige un filet d'eau sur la pulpe placée sur un tamis ; la fécule entraînée par l'eau arrive avec elle dans un récipient au fond duquel elle se dépose. On décante l'eau qui surnage ce dépôt, on le lave deux ou trois fois avec de la nouvelle eau et on le fait sécher.

Dans les laboratoires, pour obtenir la fécule tout à fait pure, on la fait bouillir avec de l'alcool tenant en dissolution 0,001 de potasse caustique afin d'éliminer une petite quantité de matière grasse, et finalement on la lave à l'alcool et à l'eau et on la dessèche.

L'amidon de blé s'extrait aujourd'hui d'une manière analogue : on met la farine en pâte en la délayant dans l'eau, et l'on soumet la pâte placée sur un tamis à l'action d'un filet d'eau. Autrefois on faisait fermenter la pâte, les matières azotées devenaient solubles et il suffisait pour obtenir l'amidon de laver à grande eau le résidu de la fermentation. Cette méthode donnait moins de produit que la méthode actuelle, laissait perdre le gluten de la farine et avait l'inconvénient de faire de l'amidonnerie un art insalubre à cause des émanations fétides qui s'exhalaient pendant la fermentation.

La matière amylacée constitue une véritable matière organisée ; vue au microscope, elle apparaît formée de petits grains. Ces grains

(*) *Des sucres*, par A. Naquet, chez Savy, libraire-éditeur, rue Hautefeuille, 24. Paris, 1865.

sont composés de couches intimement superposées, distinctes entre elles par leurs densités propres et symétriquement disposées autour d'un point de la superficie du globule que l'on a nommé le *hile* ou l'*ombilic*.

La grosseur des grains amylacés diffère considérablement, selon la plante d'où ils sont extraits; leur forme varie aussi. Lorsqu'on les examine au microscope, on peut, le plus souvent, en indiquer la provenance en examinant avec soin cette forme, et en mesurant leur diamètre.

La matière amylacée est insoluble dans l'eau froide, à chaud l'eau la pénètre; ses globules se gonflent et elle se convertit en une matière gélatineuse connue sous le nom d'empois bouilli; délayé dans l'eau et filtré, cet empois donne une liqueur qui bleuit l'iode. Par suite on avait cru la matière amylacée désagrégée soluble dans l'eau. M. Payen a montré qu'il n'en est rien. Ce phénomène est dû uniquement à ce que la substance amylacée traverse les filtres. Si on plonge en effet des bulbes de jacinthe dans une telle liqueur, l'eau seule les pénètre par endosmose, et l'amidon vient se déposer sur eux à l'état solide.

Les acides étendus désagrégent complétement les diverses espèces de fécules, et les transforment en une substance gommeuse soluble connue sous le nom de dextrine, la même qui se produit par la désagrégation de la cellulose. La même transformation de la matière amylacée s'effectue aussi sous l'influence unique d'une température de 160°.

Certaines substances albumineuses en décomposition, comme la diastase qui se trouve dans l'orge germée, produisent la même métamorphose lorsqu'on les chauffe à 70° avec de l'eau et de l'amidon; dans ce cas, la matière amylacée paraît se dédoubler nettement en glucose et dextrine.

La belle coloration bleue, très-intense que produit l'amidon avec l'iode se détruit lorsqu'on chauffe pour reparaître par le refroidissement.

L'acide sulfurique concentré broyé avec de la matière amylacée donne un acide copulé, c'est-à-dire qui renferme les éléments des deux corps mis en présence diminués d'une ou de plusieurs molécules d'eau; à chaud, ce mélange se charbonne. L'acide azotique d'une densité de 1,5 dissout l'amidon; de l'eau versée dans cette solution donne un précipité blanc connu sous le nom de

xyloïdine, et qui n'est autre qu'un éther nitrique répondant à la formule $[C^6H^9(AzO^2)O^5]^n$.

L'empois d'amidon mêlé avec de l'eau et des matières albuminoïdes subit les fermentations lactique et butyrique.

Comme le sucre de canne et la cellulose, l'amidon se dissout dans l'anhydride acétique, et donne l'acétine.

$$[C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5]^n.$$

Inuline $(C^6H^{10}O^5)^n$. Cette matière voisine de l'amidon existe dans les tubercules du Dahlia, dans les topinambours, dans les racines d'aunée, etc.

Pour la préparer, on épuise les racines avec de l'eau bouillante, on évapore à sec et l'on traite à plusieurs reprises par l'eau froide, qui laisse l'inuline sous forme d'une poudre insoluble.

On peut aussi préparer l'inuline, en lavant les racines réduites en pulpe sous un filet d'eau froide : l'eau de lavage laisse déposer l'inuline sous forme de grains.

L'inuline constitue une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau froide, qui se gonfle dans l'eau tiède sous forme d'empois et qui se dissout très-aisément dans l'eau bouillante.

Elle dévie à gauche le plan de polarisation, son pouvoir rotatoire est — 26°.

Elle donne avec l'iode une coloration brune. Chauffée pendant longtemps avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique étendu, elle donne de la lévulose et pas de glucose.

La diastase est sans action sur elle.

L'anhydride acétique convertit l'inuline en éthers acétiques ; on a obtenu la diacétine $[C^6H^8(C^2H^3O)^2O^5]^n$ et la triacétine $[C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5]^n$.

Glycogène $(C^6H^{10}O^5)^n$. Cette matière amylacée a été découverte par M. Claude Bernard dans le foie ; elle se rencontre encore dans les cellules du placenta, et dans la plupart des tissus de l'animal pendant la période embryonnaire.

Pour le préparer on coupe le foie en petits morceaux, on le projette dans l'eau bouillante, on filtre après quelques temps et l'on évapore. Le résidu est précipité par l'alcool et le précipité est purifié par une nouvelle dissolution dans l'eau avec addition de charbon animal.

Le glycogène forme une poudre légère, amorphe et blanche, qui se dissout assez notablement dans l'eau. Sa solution dévie à droite

le plan de polarisation; son pouvoir rotatoire est environ quatre fois celui du glucose.

Vis-à-vis des différents réactifs, le glycogène se comporte comme l'amidon, sous l'influence des acides étendus à l'ébullition il se convertit d'abord en dextrine, puis en glucose ordinaire; avec l'acide nitrique il donne un dérivé nitré, et à chaud de l'acide oxalique.

L'iode le colore en violet ou en brun rouge, tandis que l'amidon ordinaire fournit une belle coloration bleue.

Chauffé avec l'anhydride acétique, le glycogène se transforme en un dérivé triacétique $[C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5]^n$.

Dextrine $(C^6H^{10}H^5)^n$. La dextrine est un produit de désagrégation des diverses espèces d'amidon ou de cellulose. Nous avons déjà vu comment on peut l'obtenir au moyen de ces divers produits.

C'est un corps gommeux soluble dans l'eau à laquelle il communique la propriéte d'être visqueuse. Sa solution dévie fortement vers la droite le plan de polarisation de la lumière, c'est de là que lui est venu son nom. La dextrine est absolument insoluble dans l'alcool qui la précipite même de sa solution aqueuse. L'iode la colore en rouge vineux.

Lorsqu'on ajoute un peu d'hydrate potassique, puis quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate de cuivre à une solution de dextrine, le mélange devient bleu; à 85°, il laisse déposer de l'oxyde cuivreux cristallin de couleur rouge. Cette réaction distingue nettement la dextrine de la gomme.

La solution aqueuse de la dextrine n'est précipitée, ni par l'acétate, ni par le sous-acétate de plomb, mais par l'addition de l'ammoniaque, il se précipite un composé plombique qui contient $(C^6H^{10}O^5,PbO)^n$.

Maintenue pendant plusieurs heures en ébullition avec les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, la dextrine absorbe les éléments de l'eau et se convertit en glucose.

$$\underset{\text{Dextrine.}}{(C^6H^{10}O^5)^n} + \underset{\text{Eau.}}{nH^2O} = \underset{\text{Glucose.}}{nC^6H^{12}O^6}$$

Cellulose $nC^6H^{10}O^5$. La cellulose forme le squelette des végétaux où elle est souillée de différentes matières incrustantes et de sels minéraux; elle se retrouve aussi dans les muscles et l'enveloppe des animaux rayonnés (Tuniciers et Ascidies, de là le nom de *tunicine* qu'on a donné à la cellulose animale).

Les réactions chimiques et la composition de la cellulose sont partout les mêmes, mais il est des propriétés qui dépendent de son état d'agrégation et qui varient selon les végétaux d'où on l'extrait.

Pour préparer la cellulose on se sert du coton, du papier, du vieux linge qui en sont presque exclusivement composés, et on débarrasse ces corps des matières incrustantes qu'ils contiennent encore : à cet effet, on les fait bouillir avec une dissolution faible de potasse, on les lave, puis on les met en suspension dans l'eau, et l'on dirige un courant de chlore à travers le liquide. On les fait bouillir ensuite une seconde fois avec la potasse faible, on les lave avec l'acide acétique, puis avec l'eau bouillante, enfin avec l'alcool et l'éther après les avoir au préalable desséchés à 100°; on les considère alors comme de la cellulose pure.

La cellulose pure est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et les huiles, d'une densité de 1,525.

La cellulose se dissout dans la liqueur bleue, qu'on obtient en laissant séjourner à l'air des morceaux de cuivre dans l'ammoniaque ; l'acide chlorhydrique la précipite de cette dissolution, mais un grand excès de ce réactif redissout le précipité.

Pure, elle se conserve à l'air ; dans le bois et sous l'influence simultanée des substances azotées auxquelles elle est mêlée, de l'air et de l'humidité, elle subit une combustion lente, et se transforme en une substance friable et brune que l'on nomme pourri.

Mise en contact avec l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique concentré, la cellulose se désagrége et se dissout sans se colorer. Si l'on ajoute de l'eau à la liqueur, qu'on sature ces acides par la baryte et qu'on enlève l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, la liqueur filtrée et évaporée laisse un résidu gommeux insoluble dans l'eau, isomère avec la cellulose, et connu sous le nom de dextrine.

L'acide azotique concentré agit sur la cellulose en produisant des dérivés nitriques. Celui de ces dérivés qui résulte de la substitution la plus avancée répond à la formule $[C^6H^7(AzO^2)^3O^5]^n$. Ces produits sont extrêmement explosibles. Celui que l'on prépare à l'aide du coton porte le nom de pyroxyle ou fulmicoton ; on a proposé de le substituer à la poudre à canon, mais il exerce sur les armes une action trop brisante.

Le fulmicoton, selon que la substitution dont il résulte est plus ou moins complète, est soluble ou insoluble dans un mélange d'al-

cool et d'éther. Quand il y est soluble, il donne un produit épais qui adhère sur les substances avec lesquelles on le met en contact, et auquel on a donné le nom de collodion ; le collodion est employé en médecine pour rapprocher et réunir les lèvres d'une plaie, on s'en sert en photographie pour fixer les substances impressionnables à la surface du verre.

La cellulose nitrique se réduit à l'état de cellulose ordinaire, lorsqu'on la soumet à l'action des agents réducteurs.

Distillée en vase clos avec de la potasse humectée d'eau, la cellulose donne de l'hydrogène et de l'esprit de bois ; avec la potasse fondue, elle produit de l'oxalate potassique.

La cellulose pure ne se colore pas sous l'influence de l'iode, mais elle se colore en bleu par ce réactif, lorsqu'on lui a fait d'abord subir un commencement de désagrégation au moyen de l'acide sulfurique concentré.

La cellulose se dissout dans l'anhydride acétique à la température de 150° et donne un dérivé triacétique $[C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5]^n$.

APPENDICE AUX ALCOOLS HEXATOMIQUES

Saccharimétrie. La saccharimétrie a pour objet : 1° de déterminer si un corps contient du sucre de canne ou un sucre de la famille des glucoses ; 2° de reconnaître si le sucre de canne est mélangé de glucose ; 3° de doser ces principes lorsqu'ils sont seuls et lorsqu'ils sont réunis.

On reconnaît facilement le sucre de canne ou la glucose, en soumettant à l'action de la levûre de bière la liqueur qui les contient. On constate qu'il se forme de l'alcool et de l'anhydride carbonique.

On reconnaît aussi directement la glucose au moyen des réactifs dont nous allons parler, et à l'aide desquels on met également en évidence le sucre de canne, après l'avoir interverti par l'acide sulfurique étendu et bouillant, ou par l'acide chlorhydrique.

Si l'on veut constater la présence de la glucose, seule ou mêlée à du sucre de canne, il faut avoir recours à l'un des procédés suivants.

En faisant bouillir la solution sucrée avec de la potasse ou de la soude, une coloration brune de cette solution annonce la présence de la glucose.

Il vaut mieux employer le tartrate double de potassium et de cuivre en solution alcaline. Ce réactif n'est attaqué à l'ébullition que très-lentement par le sucre de canne; tandis que, dans ces conditions, la glucose ou le sucre interverti en précipitent immédiatement de l'oxyde cuivreux de couleur rouge. Ce réactif est très-sensible.

La partie la plus importante de la saccharimétrie est le dosage du sucre et de la glucose. Les procédés de dosage sont basés soit sur les propriétés chimiques, soit sur les propriétés physiques de ces corps.

Procédés chimiques. A. *Fermentation.* Ce moyen d'analyse n'est plus en usage, et n'est pas exact. Il consistait à faire fermenter un poids connu de sucre pur, et à mesurer l'anhydride carbonique formé, ou à apprécier la quantité d'alcool au moyen de l'alcoomètre centésimal. On faisait ensuite fermenter la matière à analyser, et l'on déduisait le poids du sucre du volume d'anhydride carbonique, ou du poids d'alcool qu'elle fournissait.

Lorsque la matière renfermait à la fois de la glucose et du sucre, on appréciait d'abord le poids du mélange par une première fermentation, puis on détruisait la glucose par une ébullition de quelques minutes avec un alcali; une deuxième fermentation donnait alors le poids du sucre de canne, et l'on déterminait celui de la glucose par différence.

B. *Procédé de M. Barreswil.* Aujourd'hui on préfère le procédé de M. Barreswil. Ce procédé est basé sur la réduction des solutions alcalines des sels de cuivre par la glucose. On fait une solution avec 40 grammes de sulfate de cuivre pur cristallisé, 600 ou 700 grammes de lessive de soude caustique d'une densité de 1,12, et 160 grammes de tartrate neutre de potassium dissous dans un peu d'eau. On verse peu à peu la solution cuivrique dans la liqueur alcaline, et l'on étend le mélange d'un volume d'eau suffisant pour lui faire occuper 1154,4 centimètres cubes, à la température de 15°.

Pour titrer cette liqueur, on intervertit un certain poids de sucre candi; on place la solution, après en avoir mesuré le volume, dans une burette graduée, et on la verse ensuite goutte à goutte dans un petit ballon contenant 10 centimètres cubes de la liqueur cuivrique additionnés de 40 centimètres cubes d'eau distillée et portés à l'ébullition. Il se forme un précipité jaune d'abord, puis rouge, qu

gagne le fond du vase. On arrête l'opération quand la liqueur cuivrique est décolorée, et de la quantité de liquide sucré employé on déduit le poids de sucre qui correspond à 10 centimètres cubes de cette liqueur. Ordinairement, quand la liqueur a été préparée avec les proportions que nous avons indiquées, 10 centimètres cubes correspondent à $0^{gr.},050$ de glucose sèche.

La liqueur d'épreuve une fois dosée, rien n'est plus facile que de déterminer la quantité de sucre qu'un liquide contient, pourvu qu'il ne renferme pas en même temps d'autres corps capables de réduire le tartrate cupro-potassique. Il suffit d'examiner, par une opération identique avec la précédente, combien il faut employer de ce liquide sucré pour décolorer un volume connu du réactif.

Si l'on avait à analyser un mélange de sucre de canne et d'un sucre réducteur, on doserait d'abord le sucre réducteur, puis on intervertirait le sucre de canne, et l'on ferait un nouveau dosage. En retranchant de la quantité totale de sucre obtenue dans cette seconde opération la quantité de sucre réducteur donné par la première, on aurait le sucre de canne par différence. Ce procédé ne donne pas de résultat très-précis, car la saccharose réduit un peu la solution cuivrique surtout si l'ébullition est prolongée pendant quelque temps.

Saccharimétrie optique. Nous avons déjà vu dans le premier volume de cet ouvrage (page 12) ce qu'on entend par une substance lévogyre et dextrogyre et, d'une manière plus générale, ce qu'on entend par une substance active sur la lumière polarisée.

M. Biot a constaté que quand une substance dévie le plan de polarisation de la lumière, il y a toujours un rapport direct entre 1° la déviation observée, 2° l'épaisseur de la substance, 3° sa densité, 4° son pouvoir rotatoire spécifique. Ce pouvoir spécifique n'est autre que la déviation du plan de polarisation que produirait la substance que l'on observe, si son épaisseur était égale à l'unité, et si sa densité était aussi ramenée à l'unité par une modification convenable de la distance de ses molécules.

Il résulte de cette définition que l'on aura le pouvoir rotatoire moléculaire d'une substance de densité connue d et d'épaisseur l, en divisant la déviation observée α, par la densité et par l'épaisseur, comme l'indique l'égalité :

$$(1) \qquad \rho = \frac{\alpha}{dl},$$

dans laquelle ρ est le pouvoir rotatoire spécifique cherché.

Dans une solution, d représente la densité de la substance active dissoute. Cette densité peut être facilement calculée, si l'on connaît le poids de la substance p et le volume de la dissolution v; la substance active occupe, en effet, le même volume que la dissolution entière, et sa densité est donnée par l'équation :

$$(2) \qquad d = \frac{p}{v}.$$

Si nous remplaçons dans l'équation (1) d par sa valeur, il vient :

$$(3) \qquad \rho = \frac{\alpha}{\frac{pl}{v}} = \frac{\alpha v}{lp},$$

équation qui permet de déterminer ρ, lorsque α, v, l, p sont connus. Réciproquement, on pourrait, si ρ était connu, et qu'une des valeurs α, v, l, p fût inconnue, déterminer cette valeur; par exemple, le poids serait donné par l'égalité :

$$(4) \qquad p = \frac{\alpha v}{\rho l}.$$

Appliquons à présent ces données à l'analyse des sucres.

Nous savons que le sucre de canne dévie vers la droite le plan de polarisation de la lumière, et que son pouvoir rotatoire spécifique est égal à $+ 73°,8$; si nous avons une dissolution de ce corps, et que cette dissolution observée au polarimètre, dans un tube dont la capacité et la longueur soient connues, donne une déviation $= \alpha'$, nous n'aurons qu'à remplacer dans la formule (4) les valeurs générales α, v, ρ, l par les valeurs trouvées dans l'expérience; en effectuant les calculs, nous aurons le poids du sucre que la dissolution contient.

Supposons maintenant que le sucre de canne soit mélangé avec de la glucose qui, comme lui, tourne à droite; il faudra, pour connaître les quantités respectives de ces deux sucres, déterminer la part qui appartient à chacun d'eux dans la rotation totale.

Pour y arriver, on intervertit le sucre de canne en chauffant la solution pendant quelques minutes à 68° avec le dixième d'acide chlorhydrique : après quoi, on examine de nouveau la déviation α'' que donne la liqueur. Seulement, comme l'état de dilution de cette

dernière a été augmenté par l'addition de l'acide chlorhydrique, il faut remplacer la déviation observée α'' par $\frac{10}{9}\alpha''$.

On a alors toutes les données nécessaires au calcul.

La déviation α', avant l'inversion, était égale à la somme des déviations individuelles x du sucre de canne et y de la glucose. Après l'inversion, $\frac{10}{9}\alpha''$ représentent la déviation y de la glucose qui n'a pas varié, diminuée de la rotation vers la gauche, due au sucre interverti. Cette rotation est égale à rx, si l'on admet qu'un poids de sucre de canne déviant en x donne une quantité de sucre interverti déviant de rx (r ayant été déterminé par l'expérience).

On peut donc poser les deux équations :

$$\text{Avant l'inversion, } x + y = \alpha',$$

$$\text{Après l'inversion, } y - rx = \alpha'' \times \frac{10}{9},$$

qui suffisent à la détermination des deux inconnues.

Si, au lieu d'être mêlé à la glucose, le sucre de canne était mêlé à du sucre interverti qui tourne à gauche, les équations ci-dessus prendraient la forme suivante :

$$\text{Avant l'inversion, } x - y' = \alpha' ;$$

$$\text{Après l'inversion, } y' + rx = \alpha'' \times \frac{10}{9}.$$

y' représente la déviation qui provient du sucre interverti. Comme le pouvoir rotatoire de ce dernier sucre varie beaucoup avec la température, M. Clerget a construit des tables de correction qui permettent d'opérer à quelque température que ce soit.

A l'appareil de Biot on a substitué plus tard le saccharimètre de Soleil qui a été pendant longtemps en usage, mais on lui préfère aujourd'hui un nouvel instrument dû aux recherches de MM. Jellet, Cornu et Duboscq et qui vient d'être modifié d'une manière très-heureuse par M. Laurent. La figure ci-contre donnera une idée de cet appareil (*fig.* 54). La lumière monochromatique jaune produite par la volatilisation du chlorure de sodium dans la flamme d'un bec Bunsen (B) traverse le polariseur E et un diaphragme, dont une seule des moitiés est remplie par une lame de clivage de gypse d'une épaisseur telle qu'elle dévie le plan de polarisation de

180° ; ce diaphragme se trouve placé de telle manière que sa ligne de séparation forme un petit angle qu'on peut d'ailleurs faire varier, avec le plan de polarisation. La lumière passe ensuite à travers le liquide contenu dans un tube de 20 centimètres de longueur fermé par deux glaces et arrive finalement à l'analyseur qui peut tourner autour de son axe : un vernier fixé à l'analyseur

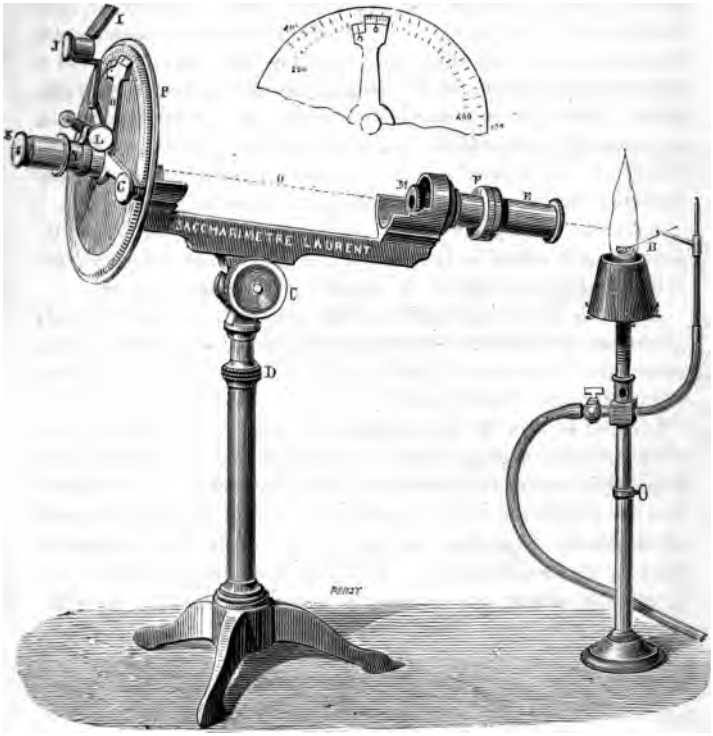


Fig. 54.

permet de lire sur un cercle divisé en degrés les déplacements de celui-ci. Quand l'appareil est au zéro, on voit un disque divisé en deux moitiés faiblement éclairées en jaune, et de même intensité lumineuse ; mais vient-on à tourner l'analyseur à gauche ou à droite, on voit d'abord devenir noire la moitié gauche ou la moitié

droite du disque, tandis que l'autre a augmenté d'intensité; si l'on imprime à l'analyseur une rotation plus considérable, l'intensité des deux moitiés du disque va en augmentant et atteint un maximum lorsqu'on a tourné le nicol analyseur de 90°.

Un phénomène analogue s'observe quand on interpose sur le trajet de la lumière un tube contenant une solution sucrée; le disque sera très-lumineux et si l'on fait tourner l'analyseur dans le sens de la déviation du sucre, on verra diminuer l'intensité des deux moitiés et cela plus vite pour l'une que pour l'autre, et il arrivera un moment, où la moitié gauche sera complétement obscure, tandis que la droite offrira encore un certain éclairage. A ce moment il sera facile, en continuant un peu la rotation de l'analyseur, de trouver une position pour laquelle l'égalité d'intensité faible des deux moitiés du disque se trouvera rétablie.

Le cercle divisé donne alors l'angle dont on a tourné l'analyseur et cette valeur de la déviation introduite dans la formule développée plus haut permet de calculer la richesse en sucre.

Le cercle du saccharimètre de M. Laurent porte une seconde graduation qui indique directement en pour cent la richesse d'un sucre brut en saccharose, pourvu qu'on en ait dissous 16gr,35 dans 100 centimètres cubes d'eau.

Lorsque le procédé saccharimétrique que nous venons de décrire peut être appliqué, il est le plus exact de tous. Malheureusement, la présence de substances étrangères actives ou la coloration des liqueurs à essayer en rendent souvent l'emploi incertain ou impossible. Cependant on peut se préserver, dans la plupart des cas, de l'action fâcheuse de la coloration, en précipitant par l'acétate de plomb, qui entraîne les principes colorants, et en filtrant le liquide après cette précipitation.

MERCAPTANS ET LEURS ÉTHERS PROPREMENT DITS.

En substituant le soufre, le sélénium ou le tellure à l'oxygène, dans les alcools de diverse atomicité, on a des alcools sulfurés, séléniés ou telluriés, que l'on désigne sous le nom de mercaptans, mercaptans séléniés et mercaptans telluriés.

A ces alcools, comme aux alcools ordinaires, correspondent des éthers proprement dits. Ces éthers en dérivent par la substitution

d'un radical alcoolique à l'hydrogène typique qu'ils contiennent, c'est ce qui arrive avec les mercaptans monatomiques; ou par l'élimination de H^2S, c'est ce qui arrive avec les mercaptans diatomiques.

Mercaptans monatomiques et leurs éthers. Les alcools monatomiques dont l'oxygène serait remplacé par du tellure ne sont point encore connus; mais on connaît ceux où il est remplacé par du soufre ou du sélénium.

On prépare les mercaptans et les mercaptans séléniés en distillant les sels des éthers sulfuriques acides avec du sulfhydrate ou avec du sélénhydrate de potassium. On peut remplacer le sel de l'éther sulfurique acide par un éther chlorhydrique ou bromhydrique.

$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sulfhydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Mercaptan.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S}$$

$$\underset{\text{Sulfovinate de potassium.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sélénhydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}Se} = \underset{\text{Sulfate neutre de potassium.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Mercaptan sélénié.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Se}$$

En substituant au sulfhydrate et au sélénhydrate alcalins un monosulfure, un monoséléniure ou même un monotellurure, on obtient les sulfures, séléniures et tellurures des radicaux alcooliques, c'est-à-dire les éthers proprement dits des mercaptans, des mercaptans séléniés, et des mercaptans telluriés inconnus :

$$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}Se \qquad \left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}Te$$

Enfin, en remplaçant les monosulfures par des bisulfures, on donne naissance aux bisulfures $\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}S^2$ des mêmes radicaux.

Les alcools sulfurés attaquent le mercure; là même est l'origine de leur nom (mercaptan vient de *mercurium captans*). Ce sont des liquides fétides dans lesquels le potassium et le sodium développent de l'hydrogène auquel ils se substituent. Ils font la double décomposition avec la plupart des sels métalliques, en donnant des précipités qui résultent du remplacement de leur hydrogène typique par un métal.

Sous l'influence de l'acide azotique les mercaptans fixent trois atomes d'oxygène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S + 3O = SO^{2''}\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$$

Mercaptan. Oxygène. Acide éthylsulfureux.

Les corps ainsi produits ont été considérés à tort comme des éthers sulfureux acides. Ce sont bien plutôt des acides monatomiques dont le radical se forme par l'addition du sulfuryle $SO^{2''}$ au radical alcoolique. Ils représentent des acides monobasiques analogues à l'acide propionique, dans lesquels le groupe diatomique CO'' est remplacé par le groupe $SO^{2''}$:

$$\begin{matrix}C^2H^5\\|\\SO^2.OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C^2H^5\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide éthylsulfureux. Acide propionique.

On peut encore préparer ces acides par l'oxydation des bisulfures de radicaux d'alcools.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 5O = 2SO^{2''}\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

Bisulfure de méthyle. Eau. Oxygène. Acide méthylsulfureux.

Les mercaptans séléniés sont fétides. On les a fort peu étudiés. Leurs propriétés semblent être semblables à celles de leurs congénères sulfurés.

Les séléniures et les tellurures des radicaux alcooliques jouent le rôle de radicaux composés. Ils peuvent s'unir directement au chlore, au brome et à l'oxygène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Se + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Se,Cl^2$$

Séléniure d'éthyle. Chlore. Chlorure de sélénéthyle.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Te + O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Te,O$$

Tellurure d'éthyle. Oxygène. Oxyde de telluréthyle.

Leurs oxydes font la double décomposition avec les acides et donnent des sels. Les bibromures et bichlorures de sélénéthyle et de telluréthyle démontrent la tétratomicité du tellure et du sélénium, atomicité dont les perchlorures $SeCl^4$ et $TeCl^4$ nous avaient déjà fourni des preuves.

M. Oefele a reconnu que le sulfure d'éthyle peut aussi se comporter comme un radical diatomique. Lorsque ce corps est chauffé

avec de l'iodure d'éthyle et un peu d'eau, il s'unit à cet iodure et forme le composé $(C^2H^5)^3SI$ qui résulte de l'addition directe des éléments de ses composants. L'iode de ce corps peut être remplacé par du chlore, du brome, de l'oxhydryle, etc., et il en résulte une série de composés qui renferment tous le radical monatomique $(C^2H^5)^3S'$, l'existence d'un tel radical est une preuve de plus en faveur de la tétratomicité du soufre que nous avons été le premier à admettre.

Mercaptans diatomiques et leurs éthers. On obtient les mercaptans diatomiques, c'est-à-dire les glycols sulfurés, en faisant agir les dibromhydrines des glycols sur les sulfhydrates alcalins.

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Sulfhydrate de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\right)} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sulfhydrate d'éthylène (mercaptan éthylénique).}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}\right.}$$

Ils sont imparfaitement connus.

Quant à leurs anhydrosulfides, c'est-à-dire aux sulfures de leurs radicaux, on les prépare en substituant dans l'opération précédente un monosulfure au sulfhydrate alcalin.

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Monosulfure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sulfure d'éthylène.}}{C^2H^4S}$$

Un seul de ces corps est bien connu; c'est le sulfure d'éthylène, dont l'étude est due à M. Crafts. Ce chimiste a reconnu que ce corps se combine directement au brome, en donnant le bromure $C^2H^4SBr^2$, lequel au contact de l'eau se décompose en acide bromhydrique et oxysulfure d'éthylène.

$$\underset{\text{Bromo-sulfure d'éthylène.}}{C^2H^4SBr^2} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Oxysulfure d'éthylène.}}{C^2H^4SO}$$

On obtient le même oxyde C^2H^4SO en chauffant à 100° le sulfure d'éthylène avec l'acide azotique fumant. Il est soluble dans l'eau et cristallisable. La potasse le décompose. A 150° l'acide azotique le transforme en un nouvel oxyde également cristallisable, qui a pour formule $C^2H^4SO^2$. Ce dernier est totalement insoluble dans l'eau; il se dissout dans l'acide azotique fumant d'où l'eau le précipite; la potasse le dissout aussi, mais les acides ne le précipitent

pas de cette dissolution. Les alcalis paraissent donc le tranformer en un corps doué de propriétés nouvelles et faiblement acides.

Mercaptan triatomique (glycérine sulfurée). Ce corps a été obtenu par l'action de la trichlorhydrine glycérique sur le sulfhydrate de potassium. Il est encore imparfaitement connu.

AMMONIAQUES COMPOSÉES.

On donne le nom d'ammoniaques composées ou d'amines à des corps qui dérivent de l'ammoniaque AzH^3 par substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène. Il existe aussi des bases organiques qui dérivent de la même manière, non plus de l'ammoniaque AzH^3, mais de l'hydrate d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O$.

Les amines peuvent dériver d'une, de deux, de trois, de quatre, de *n* molécules d'ammoniaque; on les dit monamines ou simplement amines, diamines, triamines, tétramines.... etc., pour indiquer leur degré de condensation.

Nous pourrions donc classer les amines suivant ce degré de condensation, c'est-à-dire étudier successivement les monamines, les diamines, les triamines. Toutefois, comme les alcools polyatomiques peuvent donner naissance à des monamines tout comme les alcools monatomiques, nous croyons utile dans cette étude, et quel que soit leur degré de condensation, de réunir en une même classe toutes les ammoniaques dérivées des alcools d'une même atomicité.

L'azote des bases organiques peut être remplacé par du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine; de là une seconde classe de corps à étudier. Cette classe nous servira de transition entre les azotures des radicaux alcooliques et les combinaisons de ces radicaux avec les métaux et les métalloïdes qui n'appartiennent pas à la famille de l'azote.

Les alcools secondaires fournissent également des ammoniaques composées, dont les modes de préparation et les propriétés générales se confondent avec ceux des amines des alcools primaires.

AMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONATOMIQUES.

Les radicaux qui peuvent dériver d'un alcool monatomique saturé sont toujours monatomiques. Les amines de cette classe ne ren-

ferment donc jamais de radicaux dont la capacité de saturation soit supérieure à *un*. Elles dérivent toujours d'une seule molécule d'ammoniaque, ce sont des monamines.

Dans l'ammoniaque $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, l'hydrogène est remplaçable en totalité ou en partie par le radical d'un même alcool ou par des radicaux d'alcools différents. En nommant d'une manière générale R, R′ R″ trois radicaux alcooliques divers, on peut obtenir les composés :

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az$$

En outre, dans l'hydrate d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O$, les quatre atomes d'hydrogène sont remplaçables par quatre radicaux alcooliques différents ou identiques ; il en résulte des bases dont la formule la plus large est $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''Az\\H\end{matrix}\right\}O$.

On a donné à ceux de ces corps qui répondent à la formule $\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, les noms de monamines primaires ou de bases amidées ; ceux de la forme $\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az$ ont été appelés monamines secondaires ou bases imidées ; ceux de la forme $\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az$, monamines tertiaires ou bases nitrilées ; enfin, les corps du quatrième groupe, c'est-à-dire ceux dont la formule générale est $\left.\begin{matrix}RR'R''R'''Az\\H\end{matrix}\right\}O$, sont généralement désignés sous le nom d'hydrates d'ammoniums quaternaires.

Préparation des monamines primaires. Plusieurs procédés peuvent servir à la préparation de ces corps. Ce sont ceux de M. Wurtz, de M. Hofmann, de M. Zinin, de M. Mendius et de M. A. Gautier. En outre, quelques-uns de ces composés peuvent prendre naissance dans des réactions qui n'ont rien de général jusqu'ici.

Procédé de M. Wurtz. Lorsqu'on distille l'acide cyanique avec un excès d'alcali (*voy* Composés cyanogénés), on obtient un carbonate alcalin et de l'ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acide cyanique. — Potasse. — Carbonate de potassium. — Ammoniaque.

Si au lieu de faire agir la potasse sur l'acide cyanique, c'est-à-dire sur le cyanate d'hydrogène, on soumet à l'action de cet alcali un éther cyanique, c'est-à-dire le cyanate d'un radical d'alcool, un des trois atomes d'hydrogène qui, dans la réaction précédente donnaient lieu à la formation de l'ammoniaque se trouve remplacé par un radical alcoolique. Il est donc naturel que l'ammoniaque obtenue renferme un radical d'alcool substitué à l'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\R\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Éther cyanique d'un alcool monatomique. — Potasse. — Carbonate potassique. — Monamine primaire.

C'est en effet de la sorte que les choses se passent. On obtient toutes les ammoniaques composées primaires en distillant les éthers cyaniques avec un excès de potasse. On recueille généralement le produit dans l'acide chlorhydrique, et après avoir obtenu le chlorhydrate desséché on en extrait l'alcaloïde par le même procédé qui sert à obtenir l'ammoniaque au moyen du sel ammoniac.

Procédé de M. Hofmann M. Hofmann mêle une solution alcoolique d'ammoniaque à l'éther simple d'un alcool ; il se produit alors une ammoniaque composée primaire et un hydracide qui reste uni à cette ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}R\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,III \quad \text{ou mieux} \quad \left.\begin{matrix}R\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,I}_{\text{Iodure d'un ammonium composé primaire.}}$$

Éther iodhydrique. — Ammoniaque.

On sépare ensuite l'ammoniaque composée, de l'iodure formé, en distillant ce sel avec de la chaux.

On peut, dans ce procédé, substituer les éthers nitriques aux éthers simples.

Procédé de M. Mendius. M. Mendius obtient les ammoniaques primaires en soumettant les éthers cyanhydriques ou nitriles à l'action de l'hydrogène naissant. Il se produit ainsi une base qui ren-

ferme, en remplacement de l'hydrogène, non point le radical qui existait dans l'éther cyanhydrique, mais son premier homologue supérieur.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Cyanure de méthyle ou acétonitrile. — Hydrogène. — Éthylamine.

Procédé de M. A. Gautier. On décompose les carbylamines, isomériques avec les nitriles, par les acides, il se forme de l'acide formique et une amine.

$$Az\left\{\begin{matrix}C\\C^4H^9\end{matrix}\right. + HCl + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,Cl$$

Butyl-carbylamine. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Acide formique. — Chlorure de butyl-ammonium.

Procédé de M. Zinin. Le mode de préparation dû à M. Zinin consiste à soumettre les produits de substitution nitrés à l'action de l'hydrogène naissant; ainsi le nitréthane (*voy.* p. 102) fournit de l'éthylamine.

$$C^2H^5.AzO^2 + 3H^2 = C^2H^5.AzH^3 + 2H^2O$$

Nitréthane. — Hydrogène. — Éthylamine. — Eau.

Comme source d'hydrogène naissant, on peut employer l'étain et l'acide chlorhydrique, le fer et l'acide acétique, etc.

Comme les produits de substitution nitrés de la série grasse ne se forment pas par l'action directe de l'acide nitrique sur les hydrocarbures et que leur découverte ne remonte qu'à quelques années, le procédé de M. Zinin n'était appliquable au début que dans la série aromatique, où il constitue le mode d'obtention des amines le plus important.

Les monamines primaires prennent encore naissance dans une foule de réactions, qui peuvent être utiles à la préparation de certaines bases, mais qui ne présentent rien de général.

Ainsi la méthylamine se trouve en petite quantité parmi les produits de la distillation du bois; elle se forme aussi lorsqu'on distille certains alcaloïdes végétaux avec la potasse; la combinaison d'aldéhydate d'ammoniaque et d'anhydride sulfureux distillée avec la chaux fournit de l'éthylamine; cette même base se produit encore lorsqu'on soumet l'alanine à la distillation sèche, etc.

Préparation des monamines secondaires. Les monamines secondaires n'ont pu être obtenues jusqu'à ce jour que par le procédé de M. Hofmann. On les prépare en faisant chauffer dans un tube scellé à la lampe un mélange d'un éther simple et d'une monamine primaire. La réaction est la même que celle qui fournit les ammoniaques primaires à l'aide de l'ammoniaque et d'un éther simple.

$$\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R'\\I\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az,HI \text{ ou mieux } \left.\begin{matrix}R\\R'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,I}_{\text{Iodure d'un ammonium secondaire.}}$$

Monamine primaire. Éther iodhydrique.

On retire ensuite la base de son iodure comme pour les alcaloïdes du premier degré.

Préparation des monamines tertiaires. On les obtient encore par le procédé de M. Hofmann. A cet effet, on chauffe la base secondaire avec un éther simple et l'on retire l'ammoniaque tertiaire de l'iodure formé.

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R''\\I\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az,HI, \text{ ou mieux } \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\H\end{matrix}\right\}Az,I}_{\text{Iodure d'un ammonium tertiaire.}}$$

Monamine secon aire. Éther iodhydrique.

Préparation des hydrates d'ammoniums quaternaires. Lorsqu'on chauffe un éther simple et plus particulièrement un éther iodhydrique avec une base tertiaire, une combinaison directe a lieu et l'on obtient un iodure ordinairement cristallisé de l'ammonium quaternaire.

$$\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}R'''\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}Az,I$$

Monamine tertiaire. Éther iodhydrique. Iodure d'un ammonium quaternaire.

On ne peut point isoler l'hydrate de l'ammonium en distillant l'iodure avec la potasse, attendu que cet hydrate se décompose par la distillation ; mais si l'on fait agir l'oxyde d'argent sur une solution aqueuse de l'iodure, il se forme de l'iodure d'argent, et l'hy-

drate cherché reste dissous. En filtrant la liqueur et l'évaporant dans le vide, on l'obtient cristallisée.

$$2\left[\left.\begin{matrix}R\\R'\\R''\\R'''\end{matrix}\right\}Az,I\right] + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Iodure d'un ammonium quaternaire. — Oxyde d'argent. — Eau.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}\right) + 2\left[\left.\begin{matrix}(RR'R''R'''Az)'\\H\end{matrix}\right\}O\right]$$

Iodure d'argent. — Hydrate d'un ammonium quaternaire.

Séparation des monamines des divers degrés. Lorsqu'on soumet un éther simple à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, la réaction est loin d'être aussi simple que nous l'avons supposé jusqu'ici. En réalité, au lieu de donner naissance seulement au premier degré de substitution, cette réaction donne naissance à tous les degrés de substitution possibles, et l'on obtient un mélange d'iodures d'ammoniums primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires.

Pour séparer ces divers corps, M. Hofmann distille d'abord le tout avec de la potasse. Les iodures sont décomposés, les ammoniaques libres distillent, et l'hydrate d'ammonium quaternaire qui se forme se décompose par la distillation, en donnant une nouvelle quantité de la base tertiaire.

$$\text{Ex. :}\quad \left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4Az\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^4$$

Hydrate de tétréthyl-ammonium. — Triéthylamine. — Eau. — Éthylène.

Le produit distillé renferme les ammoniaques des trois premiers degrés. On traite ce mélange par l'oxalate d'éthyle. La base primaire donne lieu à une double décomposition et il se forme un précipité qui n'est autre que de l'oxamide $\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$, dans laquelle deux H sont remplacés par deux molécules du radical que la base renfermait.

$$2(AzH^2R) + \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\R^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Ammoniaque primaire. — Oxalate d'éthyle. — Oxamide où R^2 tiennent la place de H^2. — Alcool.

Ce précipité, recueilli, lavé à l'alcool et à l'eau, puis distillé avec de la potasse, donne la base primaire pure.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\R^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)$$

Oxamide où R^2 tiennent la place de H^2. — Potasse. — Oxalate de potassium. — Base primaire.

L'ammoniaque secondaire subit aussi une double décomposition en présence de l'oxalate d'éthyle ; il se produit de l'oxamate d'éthyle $Az\left\{\begin{matrix}(C^2O^{2''}.OC^2H^5)'\\H\\H\end{matrix}\right.$, dans lequel H^2 sont remplacés par deux fois le radical de l'ammoniaque secondaire.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + Az\left\{\begin{matrix}(C^2O^{2''}.OC^2H^5)'\\R\\R\end{matrix}\right.$$

Oxalate d'éthyle. — Ammoniaque secondaire. — Alcool. — Oxamate d'éthyle où R^2 sont substitués à H^2.

Ce nouveau corps liquide se sépare facilement du précipité dont on extrait l'ammoniaque primaire; il se sépare aussi très-facilement de l'ammoniaque tertiaire, sur laquelle l'oxalate d'éthyle n'agit pas, ces deux corps ayant des points d'ébullition fort différents.

Cet oxamate, distillé avec de la potasse, donne de l'oxalate potassique, de l'alcool et la base secondaire. Pour séparer celle-ci de l'alcool on la sature par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et l'on extrait la base de son chlorhydrate au moyen de la chaux.

$$Az\left\{\begin{matrix}(C^2O^{2''}.OC^2H^5)'\\R\\R\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Oxamate d'éthyle où R^2 sont substitués à H^2. — Potasse. — Oxalate de potassium. — Alcool. — Ammoniaque secondaire.

Quant à la base tertiaire, nous venons de voir qu'elle s'extrait facilement, par distillation fractionnée, du mélange liquide d'où la base primaire s'est précipitée. Soumise à l'action d'un éther iodhydrique, elle fournit l'iodure de l'ammonium quaternaire à l'état de pureté.

Propriétés des monamines primaires, secondaires et tertiaires. 1° A l'état de liberté, ces composés constituent pour la plupart des liquides incolores très-mobiles, dont le point d'ébullition s'élève à mesure qu'on monte dans la série ; en outre les monamines pri-

maires ont un point d'ébullition inférieur à celui de l'amine secondaire et celle-ci inférieure à la base tertiaire. Ils correspondent tous au type ammoniaque; comme l'ammoniaque elle-même, ils s'unissent directement aux acides sans élimination d'eau. Les sels qui se forment appartiennent au type hydrate d'ammonium, simple ou condensé selon la basicité de l'acide qui réagit.

2° Lorsque ces bases sont solubles, les bases primaires le sont plus que les bases secondaires, et les bases secondaires plus que les bases tertiaires. Les solutions sont alcalines.

3° Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur une ammoniaque primaire en solution aqueuse, le radical contenu dans l'ammoniaque se transforme en son alcool; il se produit en même temps de l'eau et l'azote libre.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}$$

Éthylamine. Acide azoteux. Alcool. Eau. Azote.

Cette réaction ne donne pas les alcools primaires, mais des alcools secondaires pour les termes supérieurs de la série; la réaction est donc accompagnée d'un changement moléculaire. (*Voy.* p. 113.)

Ainsi la propylamine fournit sous l'influence de l'acide azoteux de l'alcool isopropylique et non de l'alcool propylique primaire; le radical propyle $CH^3 - CH^2 - CH^2$ subit dans cette réaction une transposition moléculaire et se change en isopropyle $CH^3 - CH - CH^3$.

L'acide azoteux paraît agir d'une manière différente sur les amines secondaires, du moins a-t-on observé avec l'une d'elles, la diéthylamine, la formation d'un produit particulier, qu'on peut considérer comme résultant de la substitution du radical monatomique AzO (nitrosyle) à un atome d'hydrogène de la diéthylamine :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\(AzO)'\end{matrix}\right\}Az$$

Diéthylamine. Acide azoteux. Eau. Nitrosodiéthyline.

4° Les chlorhydrates des amines se dissolvent facilement dans l'alcool absolu, caractère qui permet de les séparer du chlorure ammonique, lequel est à peu près insoluble dans ce liquide.

5° Ces chlorhydrates forment avec le tétrachlorure de platine des chlorures doubles dont la composition est analogue à celle du chlorure double de platine et d'ammonium. Tantôt ces précipités

sont peu solubles à froid, tantôt ils le sont davantage ; dans tous les cas ils cristallisent avec facilité et sont très-utiles pour fixer la composition des alcaloïdes parce qu'ils permettent de juger de la pureté des produits.

6° Les sels haloïdes d'un ammonium composé $\left.\begin{matrix}R^n\\H^{4-n}\end{matrix}\right\}Az,X$ (X =Cl, Br ou I) se dédoublent par la distillation en un éther simple et en une base $\left.\begin{matrix}R^{n-1}\\H^{4-n}\end{matrix}\right\}Az$.

Ex. $$\underset{\text{Iodure de tétréthyl-ammonium.}}{(C^2H^5)^4Az,I} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Triéthylamine.}}{(C^2H^5)^3Az}$$

Propriétés des hydrates d'ammoniums quaternaires. 1° Ce sont des corps solides qui cristallisent lorsqu'on évapore leur solution dans le vide. Ils sont très-caustiques et précipitent les sels métalliques comme la potasse ou la soude ; ils sont déliquescents et attirent l'humidité comme le ferait la potasse.

2° Ils absorbent directement l'anhydride carbonique.

3° Si l'on cherche à les distiller, ils se décomposent avec production d'une ammoniaque tertiaire et d'eau. Il se forme en même temps un hydrocarbure dérivé d'un des quatre radicaux alcooliques par élimination de H. Lorsque l'hydrate que l'on décompose renferme plusieurs radicaux alcooliques différents, c'est toujours le moins carboné qui se sépare du groupe.

$$\underset{\text{Hydrate d'éthyl-propyl-butyl-amyl-ammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az\,OH} = \underset{\text{Propyl-butyl-amylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^4H^9\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4}$$

Il y a pourtant une exception à cette règle : lorsque l'hydrate renferme du méthyle CH^3, il ne sépare pas de l'eau et du méthylène, mais bien de l'alcool méthylique.

$$\underset{\text{Hydrate de triéthyl-méthyl-ammonium.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}Az.OH} = \underset{\text{Triéthylamine.}}{(C^2H^5)^3Az} + \underset{\text{Alcool méthylique.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O}$$

4° Traités par les hydracides, les hydrates d'ammoniums fournissent des sels haloïdes. Les chlorures donnent avec le tétrachlo-

rure de platine des précipités ou tout au moins des sels doubles qui cristallisent facilement.

Nomenclature des ammoniaques composées, dérivées des alcools monatomiques. Les ammoniaques des trois premiers degrés, à l'état libre, appartiennent au type ammoniaque; à l'état de sels, elles appartiennent au type ammonium. De là deux noms pour chacune d'elles, selon qu'on la considère libre ou combinée.

Si l'ammoniaque est libre, on la désigne par le nom d'amine et l'on fait précéder ce mot du nom du radical substitué à l'hydrogène. On met enfin avant le nom de ce radical les racines *mono*, *di*, *tri*, pour indiquer combien de fois il y entre; généralement, on supprime la racine *mono*.

Lorsque les radicaux sont différents les uns des autres, on fait précéder le mot *amine* du nom de chacun d'eux, en ayant soin de mettre la racine *di*, devant celui dont l'ammoniaque composée renferme deux molécules, s'il en est un dans ces conditions.

Ainsi le composé $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, se nomme éthylamine; le composé $\left.\begin{matrix}C^3H^7\\C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}Az$, dipropylamine; le composé $\left.\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az$, triamylamine; le composé $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\\C^4H^9\end{matrix}\right\}Az$, méthyl-éthyl-butylamine; le composé $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\right\}Az$, diméthyl-amylamine..., etc.

Lorsque ces corps entrent dans des combinaisons salines, ils y entrent à l'état d'ammoniums. On forme les noms de ces derniers de la même manière que ceux des amines dont ils dérivent, en substituant seulement le mot ammonium au mot amine. Ainsi, les chlorures des ammoniums dérivés des diverses ammoniaques que nous avons citées comme exemple, seraient les chlorures : d'éthyl-ammonium, de dipropyl-ammonium, de triamyl-ammonium, de méthyl-éthyl-butyl-ammonium, de diméthyl-amyl-ammonium.

Quant aux ammoniums quaternaires, on les dénomme d'après les mêmes règles. Le corps $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4Az\\H\end{matrix}\right\}O$, par exemple, sera l'hydrate de tétréthyl-ammonium; le corps $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2(C^3H^7)^2Az\\H\end{matrix}\right\}O$, l'hydrate de diéthyl-dipropyl-ammonium; le corps $\left.\begin{matrix}(CH^3)^3(C^5H^{11})Az\\H\end{matrix}\right\}O$, l'hydrate

de triméthyl-amyl-ammonium; le corps $\left.\begin{matrix}CH^3,C^2H^5,C^4H^9,C^5H^{11},Az\\ H\end{matrix}\right\}O$, l'hydrate de méthyl-éthyl-butyl-amyl-ammonium.

AMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES.

Un alcool diatomique $\left.\begin{matrix}R''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2 = R''\left\langle\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.$ étant donné, on peut lui faire perdre le groupe OH monatomique; le résidu $R''-OH$ tend à se saturer soit en reprenant le groupe OH, soit en s'unissant à un autre radical monatomique quelconque; il est monatomique et peut se substituer à 1, 2, 3, 4 atomes d'hydrogène dans l'ammonium AzH^4 ou dans l'ammoniaque AzH^3; de là des monammoniums ou des monamines.

L'alcool diatomique peut aussi perdre deux fois le groupe OH; il reste alors le radical R″ diatomique. Ce dernier peut se substituer à une, deux, trois, quatre fois H^2, dans les types ammoniums ou ammoniaques condensés; de là des diamines et des diammoniums. On concevrait encore l'existence de monamines et de monammoniums résultant de la substitution de R″ à H^2 dans les types simples, mais aucun corps de cette nature n'est connu.

Monamines dérivées des alcools diatomiques. — Préparation. Ces composés ont été préparés pour la première fois par M. Wurtz. On peut les obtenir de deux manières.

Premier procédé. On mêle intimement l'anhydride d'un glycol avec une solution d'ammoniaque, la réaction commence à froid; l'anhydride du glycol se combine directement avec l'ammoniaque. En saturant par l'acide chlorhydrique les composés formés, et séparant les chlorures par des cristallisations fractionnées, on obtient des produits dont les formules brutes sont :

$$R''O,AzH^3;\ (R''O)^2,AzH^3;\ (R''O)^3,AzH^3.$$

On peut représenter ces corps par les formules rationnelles :

$$Az\left\{\begin{matrix}(R''-OH)'\\ H\\ H\end{matrix}\right.\qquad Az\left\{\begin{matrix}(R''-OH)'^2\\ H\end{matrix}\right.\qquad Az\,(R''-OH)'^3$$

qui en font des monamines primaires, secondaires et tertiaires *provenant de la substitution* du résidu $(R''-OH)'$ à l'hydrogène.

Deuxième procédé. On fait agir la chlorhydrine d'un glycol sur l'ammoniaque, puis l'ammoniaque formée sur une seconde molécule de chlorhydrine, et ainsi de suite, comme dans le procédé de M. Hofmann pour la préparation des monamines des alcools monatomiques.

$$R'' < \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \left.\begin{matrix} (R'' - OH)' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az, HCl$$

Chlorhydrine d'un glycol. — Ammoniaque. — Chlorhydrate d'une monamine dérivée d'un glycol.

En soumettant la monamine tertiaire à l'action, soit de la chlorhydrine, soit de l'anhydride d'un glycol, on obtient un produit dont la formule brute est $(R''O)^4, AzH^3$; à son tour, ce corps peut en produire un autre $(R''O)^5, AzH^3$, puis un autre $(R''O)^6, AzH^3$, puis un autre encore $(R''O)^7, AzH^3$, et ainsi de suite.

On peut concevoir facilement la constitution de ces divers composés, en admettant que les résidus qui s'y trouvent substitués à l'hydrogène dérivent, par élimination de OH, non plus d'un glycol, mais d'un glycol condensé. Ainsi l'ammoniaque $(R''O)^4, AzH^3$ aurait pour formule rationnelle :

$$Az \left\{ \begin{matrix} (R'' - OH)' \\ (R'' - OH)' \\ (R'' - O'' - R'' - OH)' \end{matrix} \right.$$

dans laquelle le troisième atome d'hydrogène est remplacé par le résidu $(R'' - O'' - R'' - OH)'$, dérivé du glycol condensé

$$\begin{matrix} R'' \\ R'' \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix} \right. = OH - R'' - O'' - R'' - OH,$$

par élimination de OH.

Le composé $(RO)^5, AzH^3$ répondrait à la formule :

$$Az \left\{ \begin{matrix} (R'' - OH)' \\ (R'' - O'' - R'' - OH)' \\ (R'' - O'' - R'' - OH)' \end{matrix} \right.$$

ou à la formule

$$Az \left\{ \begin{matrix} (R'' - OH)' \\ (R'' - OH)' \\ (R'' - O'' - R'' - O'' - R'' - OH)' \end{matrix} \right.$$

Dans la première de ces formules on suppose deux H remplacés

par le résidu $(R'' - O'' - R'' - OH)'$ d'un glycol deux fois condensé $OH - R'' - O'' - R'' - OH$; dans la seconde ou suppose deux H remplacés par le résidu $(R'' - OH)'$ d'un glycol simple et le troisième H par le résidu $(R'' - O'' - R'' - O'' - R'' - OH)'$ d'un glycol trois fois condensé $\begin{matrix} R'' \\ R'' \\ R'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right. = OH - R'' - O'' - R'' - O'' - R'' - OH$. Il serait difficile actuellement de décider entre ces deux formules.

Les dérivés qui renferment un plus grand nombre de fois le radical du glycol seraient représentés par des formules semblables.

Les équations suivantes montrent comment ces corps prennent naissance soit à l'aide des anhydrides des alcools diatomiques, soit à l'aide de leurs chlorhydrines.

$$Az\left\{\begin{matrix}(R'' - OH)' \\ (R'' - OH)' \\ (R'' - OH)'\end{matrix}\right. + R''O = Az\left\{\begin{matrix}(R'' - OH)' \\ (R'' - OH)' \\ (R'' - O'' - R'' - OH)'\end{matrix}\right.$$

Monamine tertiaire renfermant trois fois le résidu d'un glycol simple. — Anhydride d'un glycol. — Monamine tertiaire renfermant deux fois le résidu d'un glycol simple et une fois celui d'un glycol bicondensé.

$$\left.\begin{matrix}(HO - R'')' \\ (HO - R'')' \\ (HO - R'')'\end{matrix}\right\}Az + R''\left\{\begin{matrix}OH \\ Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}(HO - R'')' \\ (HO - R'')' \\ (HO - R'' - O'' - R'')'\end{matrix}\right\}Az,HCl$$

Monamine tertiaire renfermant trois fois le résidu d'un glycol simple. — Chlorhydrine d'un glycol. — Chlorhydrate d'une monamine tertaire renfermant deux fois le résidu d'un glycol simple et une fois celui d'un glycol bicondensé.

Propriétés. Les propriétés des diverses ammoniaques composées dont nous venons d'indiquer la formation sont peu connues. Il en est toutefois une fondamentale : les résidus monatomiques qui se substituent à H renferment toujours un atome d'hydrogène alcoolique ; cet hydrogène pourra être remplacé par des radicaux acides ou par des radicaux alcooliques.

On obtiendra probablement de tels corps en traitant la chloro-acétine $R''\left\{\begin{matrix}Cl \\ O.C^2H^3O\end{matrix}\right.$ ou la chloro-éthyline d'un glycol $R''\left\{\begin{matrix}Cl \\ O.C^2H^5\end{matrix}\right.$ par l'ammoniaque.

$$R''\left\{\begin{matrix}Cl \\ O.C^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}(C^2H^5.O - R'')' \\ H \\ H\end{matrix}\right\}Az,HCl$$

Chloro-éthyline d'un glycol. — Ammoniaque. — Chlorhydrate du dérivé éthylé d'une monamine primaire dérivée d'un glycol.

En faisant agir la chlorhydrine ou l'anhydride d'un glycol non plus sur l'ammoniaque, mais sur une monamine primaire, secondaire ou tertiaire dérivée d'un alcool monatomique on obtient des composés qui représentent les ammoniums des bases précédentes dont l'hydrogène uni à l'azote est partiellement ou totalement remplacé par un radical alcoolique monatomique.

$$R''<\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} \quad + \quad \left.\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad = \quad \left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\R'\\H^2\end{matrix}\right\}Az,Cl$$

Chlorhydrine d'un glycol.	Monamine primaire d'un alcool monatomique.	Chlorure d'un monammonium secondaire dérivé d'un glycol et d'un alcool monatomique.

Une base de cette série présente un grand intérêt, parce qu'elle a été retirée de l'organisme et qu'elle représente un des produits de dédoublement de la *lécithine*, composé fort complexe contenu dans la substance cérébrale : c'est la névrine qui n'est autre que le dérivé triméthylé du premier monammonium du glycol ordinaire. M. Wurtz en a fait la synthèse en traitant la chlorhydrine du glycol éthylénique par la triméthylamine.

$$C^2H^{4''}<\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} \quad + \quad (CH^3)^3Az \quad = \quad \left.\begin{matrix}(HO-C^2H^{4''})'\\(CH^3)^3\end{matrix}\right\}Az,Cl$$

Chlorhydrine du glycol.	Triméthylamine.	Chlorure de triméthyl-hydroxéthylène-ammonium ou névrine.

Un autre caractère de ces bases, c'est qu'elles sont oxygénées, non-seulement à l'état de liberté, comme les hydrates d'ammoniums quaternaires dérivés des alcools monatomiques, mais encore dans leurs chlorhydrates, bromhydrates et iodhydrates. Ce caractère les rapproche des alcaloïdes oxygénés que nous étudierons plus loin, et que l'on rencontre tout formés dans les végétaux. Il est même probable que les alcaloïdes naturels appartiennent à ce groupe et que l'on pourra un jour en réaliser la synthèse.

On n'a encore appliqué aux ammoniaques composées dont nous venons de parler, aucune nomenclature satisfaisante.

Diamines dérivées des alcools diatomiques. Préparation. On obtient ces corps en faisant agir l'ammoniaque sur les bromures des radicaux hydrocarbonés diatomiques ; leur mode de préparation est donc tout à fait semblable à celui des monamines que l'on obtient en faisant réagir les éthers simples des alcools monatomiques sur l'ammoniaque.

$$C^2H^{4''}Br^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2$$

Bromure d'éthylène. — Ammoniaque. — Bromure d'éthylène-diammonium.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + C^2H^{4''}Br^2 = \left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Br^2$$

Éthylène-diamine. — Bromure d'éthylène. — Bromure de diéthylène-diammonium.

Propriétés. — 1° Ces ammoniaques se combinent facilement avec une molécule d'eau, en donnant des hydrates que la chaleur décompose.

2° Les diamines primaires, soumises à l'action de l'acide azoteux, donnent de l'azote, de l'eau et l'anhydride du glycol dont elles renferment le radical.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}AzO'\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^2H^4O$$

Éthylène-diamine. — Acide azoteux. — Azote. — Eau. — Oxyde d'éthylène

3° Dans celles de ces bases qui renferment encore de l'hydrogène typique, on peut substituer à ce corps de l'éthyle, du méthyle ou tout autre radical monatomique. Seulement il paraît que toujours deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux molécules d'un radical et que l'on n'obtient jamais le remplacement d'un seul atome d'hydrogène.

Ainsi l'on connaît la diéthylène-diamine-diéthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2$, mais non la diéthylène-diamine-monoéthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\C^2H^5,H\end{matrix}\right\}Az^2$. Il est cependant possible que l'on parvienne à préparer ce corps et d'autres analogues.

4° Combinées aux acides, ces ammoniaques produisent des sels de diammoniums. Ces diammoniums sont diatomiques.

Ainsi l'on a :

$$[H^6(C^2H^{4''})Az^2]''I^2$$

Iodure d'éthylène-diammonium.

$$[H^4(C^2H^{4''})^2Az^2]I^2$$

Iodure
de diéthylène-diammonium.

Nomenclature. Selon qu'ils sont libres et rapportables au type ammoniaque ou combinés et rapportables au type ammonium, ces corps reçoivent les noms de diamines ou de diammoniums. Ces noms doivent être précédés de celui des radicaux diatomiques substitués à H^2, précédés eux-mêmes des syllabes *di*, *tri*, etc., qui en indiquent le nombre.

On dit, par exemple : éthylène-diamine, diéthylène-diamine, triéthylène-diamine, hydrate de tétréthylène-diammonium.

Quand, en outre du radical diatomique, il entre des radicaux monatomiques, dans une diamine, on fait suivre le nom formé d'après les règles ci-dessus, du nom des radicaux monatomiques terminés en *ique* et précédés des syllabes, *di*, *tri*, etc.

Ainsi le composé $\left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} Az^2(OH)^2$, prendra le nom d'hydrate d'éthylène-diammonium-hexéthylique ; si, au lieu de six fois le radical éthyle, il renfermait quatre fois ce radical et deux fois le radical méthyle, on le nommerait hydrate d'éthylène-diammonium, tétréthyl-diméthylique.

Polyamines dérivées des alcools diatomiques. La formation des diamines dont il vient d'être question s'explique facilement. Si dans deux molécules d'ammoniaque on remplace H^2 par un radical diatomique indivisible, et que les deux H substitués soient pris chacun dans une molécule différente, les deux molécules se trouveront soudées en une seule :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ R'' \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Cette conception une fois donnée, on comprend aussi que trois, quatre... *n* molécules d'ammoniaque puissent être liées entre elles par l'intermédiaire de radicaux diatomiques et qu'il se produise des triamines, des tétramines, etc.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\R''\\H\\R''\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Triamine.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\R''\\H\\R''\\H\\R''\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Tétramine.

La formation de ces polyamines au moyen des bromures de radicaux diatomiques et de l'ammoniaque peut s'exprimer par l'équation générale :

$$\underset{\substack{\text{Bromure}\\\text{d'un radical}\\\text{diatomique.}}}{nR''Br^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2nAzH^3} = \underset{\substack{\text{Bromure}\\\text{d'un polyammonium.}}}{(R^{n''}H^{2n+2}Az^{n+1})Br^{n+1}} + \underset{\substack{\text{Bromure}\\\text{d'ammonium.}}}{(n-1)AzH^4Br}$$

Si dans cette équation on fait $n=1$, ce qui est le cas le plus simple, on obtient des diamines. Si on fait $n=2$, on obtient des triamines, et ainsi de suite.

M. Hofmann a constaté par l'expérience que cette conception se réalise dans la série éthylénique. En effet, l'action du bromure d'éthylène sur l'ammoniaque donne, en outre des diamines dont nous avons parlé, le tribromure de diéthylène-triammonium $\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^2\\H^8\end{matrix}\right\}Az^3,Br^3$ et le tribromure de triéthylène-triammonium $\left.\begin{matrix}(C^2H^{4''})^3\\H^6\end{matrix}\right\}Az^3,Br^3$.

AMMONIAQUES COMPOSÉES DÉRIVÉES DES ALCOOLS TRIATOMIQUES.

Ces bases ont été peu étudiées jusqu'ici ; théoriquement, on conçoit que leur nombre doive être très-considérable, mais par cela même on ne peut que très-difficilement les séparer les unes des autres.

Une glycérine $R'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, peut, en perdant une fois, ou deux fois, ou trois fois OH, donner les résidus $\left(R'''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)'$, $(R''' - OH)''$ et R'''. Le premier de ces résidus doit pouvoir se substituer à un, deux ou trois atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque; de plus, on conçoit qu'il se substitue à l'hydrogène des résidus mono ou diatomiques dérivés des glycérines par élimination de OH ou de deux OH.

Le résidu diatomique $(R''' - OH)''$ se substituera à une, deux ou trois fois H^2 dans le type condensé $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$, en donnant naissance à des diamines; de plus, ce résidu pourra, à la manière des radicaux des glycols, donner naissance à des triamines, à des tétramines..., etc. On conçoit en outre qu'il remplace l'hydrogène des radicaux diatomiques dérivés des polyglycérines par élimination de deux OH.

Le radical R''' se substituera à une, deux, trois ou quatre fois H^3, en donnant des composés triammoniques. Il est également évident que ce radical doit pouvoir donner naissance à des polyamines d'une condensation supérieure à trois.

Enfin, les polyglycérines contenant plus de trois atomes d'hydrogène typique, on peut en dériver des résidus d'une atomicité supérieure à trois, qui peuvent, eux aussi, se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque et produire des polyamines.

De tous ces composés probables, on connaît seulement la glycéramine $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}> C^3H^{5'''}\right)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$, que M. Berthelot a obtenue à l'état de chlorhydrate, en chauffant la glycérine monochlorhydrique avec de l'ammoniaque (*).

(*) M. Berthelot a fait agir la dichlorhydrine et non la monochlorhydrine sur l'ammoniaque. Mais on peut admettre que, dans une première phase de la réaction, l'ammoniaque a transformé la dichlorhydrine en monochlorhydrine par une saponification incomplète.

AMMONIAQUES COMPOSÉES DÉRIVÉES DES ALCOOLS D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A TROIS.

En appliquant à ces alcools les considérations que nous avons appliquées aux alcools di- et triatomiques, on peut se faire une idée du nombre immense de composés ammoniacaux auxquels ils peuvent donner naissance.

Les polyamines de cet ordre sont peu connues. On a préparé une monamine dérivée de la dulcite, la dulcitamine $\left.\begin{matrix}[(OH)^5.C^6H^{8vi}]'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$, en traitant la dichlorhydrine de la dulcite par l'ammoniaque; on connaît en outre une base qui renferme le radical C^{iv}, la guanidine $\left.\begin{matrix}C^{iv}\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^3$ (voir plus loin Guanine, Xanthine, Hypoxanthine), que M. Hofmann a obtenu synthétiquement par l'action de l'ammoniaque sur l'orthocarbonate d'éthyle.

$$\underset{\text{Orthocarbonate d'éthyle.}}{C(OC^2H^5)^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3} = \underset{\text{Alcool.}}{4\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Guanidine.}}{\left.\begin{matrix}C^{iv}\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^3}$$

M. Erlenmeyer a réalisé une autre synthèse de cette base en chauffant la cyanamide avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

$$\underset{\text{Cyanamide.}}{\left.\begin{matrix}C^{iv}\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{H^3Az,HCl} = \underset{\text{Chlorhydrate de guanidine.}}{\left.\begin{matrix}C^{iv}\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^3,HCl}$$

PHOSPHINES, ARSINES, STIBINES.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine appartenant à la famille de l'azote, peuvent se substituer à ce métalloïde. De là la possibilité de bases analogues à celles que nous venons de passer en revue et dans lesquelles l'azote serait remplacé par un de ces trois corps.

De fait, on connaît des composés de cette nature et pour le phosphore l'analogie est complète, tandis qu'on n'a pas préparé jusqu'ici les arsines et stibines primaires et secondaires.

Préparation des phosphines primaires et secondaires. Ces substances, découvertes récemment par M. Hofmann, prennent naissance

lorsqu'on chauffe l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré ou iodure de phosphonium (*voy.* t. I, p. 222), avec un iodure alcoolique en présence d'un oxyde métallique, l'oxyde de zinc par exemple.

$$1^\circ\ 2C^2H^5I + 2PH^4I + ZnO = ZnI^2 + H^2O + 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H^3\end{matrix}\right\}P.I\right)$$

Iodure d'éthyle. — Iodure de phosphonium. — Oxyde de zinc. — Iodure de zinc. — Eau. — Iodure d'éthyl-phosphonium.

$$2^\circ\ 2C^2H^5I + PH^4I + ZnO = ZnI^2 + H^2O + \left(\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}P.I$$

Iodure d'éthyle. — Iodure de phosphonium. — Oxyde de zinc. — Iodure de zinc. — Eau. — Iodure de diéthyl-phosphonium.

L'éthyl- et la diéthyl-phosphine se forment toujours ensemble, mais il est très-facile de les séparer, car les sels de la première sont peu stables et se décomposent en présence de l'eau, en alcali libre et en acide, tandis que les sels de la diéthyl-phosphine ne sont pas dédoublés par l'eau.

Préparation des phosphines et des arsines tertiaires. 1° On fait agir un éther bromhydrique ou iodhydrique sur un phosphure ou sur un arséniure.

$$\left.\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right\}As + 3\left(\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}As + 3\left(\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Arséniure de potassium. — Iodure d'éthyle. — Triéthyl-arsine. — Iodure de potassium.

Ce procédé, très-praticable lorsqu'il s'agit des arsines, l'est très-peu pour les phosphines, à cause de la difficulté que l'on éprouve à préparer les phosphures métalliques.

2° On fait réagir les trichlorures de phosphore ou d'arsenic sur les combinaisons du zinc avec les radicaux alcooliques.

$$3\left[\left(\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\Zn''\end{matrix}\right\}\right] + 2PCl^3 = 2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P\right] + 3Zn''Cl^2$$

Éthylure de zinc. — Trichlorure de phosphore. — Triéthyl-phosphine. — Chlorure de zinc.

Ces réactions s'accomplissent généralement très-bien. On doit toutefois refroidir beaucoup; étendre d'éther l'éthylure de zinc et opérer avec lenteur, à cause de l'énergie avec laquelle elles se produisent.

Ce deuxième procédé, plus commode et plus sûr que le premier, a l'inconvénient d'être moins général. En effet, on ne connaît pas les *combinaisons du zinc* avec tous les radicaux alcooliques.

Préparation des stibines tertiaires. Ces composés s'obtiennent en faisant agir les éthers simples des alcools monatomiques sur l'antimoniure d'étain.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\\Sn\end{matrix}\right\}Sb^2 + 6\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}Sn\\I^2\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Sb\right)$$

Antimoniure d'étain. — Iodure d'éthyle. — Iodure d'étain. — Triéthyl-stibine.

Il est possible qu'on pût aussi obtenir ces corps en traitant le trichlorure d'antimoine par les composés zinco-alcooliques, mais rien de tel n'a été essayé jusqu'ici.

Nomenclature. La nomenclature des bases phosphorées, arséniées et antimoniées est la même que celle des ammoniaques proprement dites. Seulement, dans la série du phosphore, on remplace le mot amine par le mot *phosphine;* dans la série de l'arsenic, on le remplace par le mot *arsine*, et, dans celle de l'antimoine, on y substitue le mot *stibine*.

Ainsi, les composés $(CH^3)^2HP$, $(C^2H^5)^3As$ et $(C^2H^5)^3Sb$ se nomment diméthyl-phosphine, triéthyl-arsine et triéthyl-stibine.

Les composés phosphorés, antimoniés ou arséniés du type ammonium, reçoivent encore des noms analogues à ceux des produits azotés du même ordre, le mot ammonium étant remplacé par les mots phosphonium, arsonium et stibium. Ainsi, l'on dira : hydrate de tétréthyl-phosphonium, iodure de tétraméthyl-arsonium, etc.

Propriétés des phosphines. 1° Les divers acides se combinent directement aux phosphines, en donnant des sels d'un phosphonium :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}P + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}P,Cl$$

Diéthyl-phosphine. — Acide chlorhydrique. — Chlorure de diéthyl-phosphonium.

L'eau dédouble les sels des mono-phosphines et met l'acide et la base en liberté.

2° Les phosphines tertiaires se combinent directement aux éthers iodhydriques et fournissent l'iodure d'un phosphonium quaternaire.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P,I$$

Triéthyl-phosphine. — Iodure d'éthyle. — Iodure de tétréthyl-phosphonium.

Ces iodures, soumis à l'action de l'oxyde d'argent et de l'eau, donnent de l'iodure d'argent et l'hydrate du phosphonium quaternaire dont ils renferment les éléments.

3° Les phosphines tertiaires s'unissent directement soit à deux atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit à un atome d'oxygène, de soufre, de sélénium ou de tellure. Ces réactions sont tellement énergiques qu'elles sont souvent accompagnées par un phénomène de lumière. Parmi les composés ainsi formés l'oxyde est remarquable en ce qu'il fonctionne comme un anhydride basique susceptible de donner des sels bien définis.

Les phosphines primaires et secondaires fixent aussi directement de l'oxygène et donnent des acides très-intéressants par leur constitution.

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}P + O^3 = \left.\begin{matrix}CH^3\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO'''$$

Méthyl-phosphine. Oxygène. Acide-méthyl-phosphinique.

On peut considérer ces acides comme de l'acide phosphorique dans lequel un ou deux oxhydryles sont remplacés par un ou deux molécules d'un radical alcoolique monatomique; les oxydes des phosphines tertiaires résultent d'une substitution des trois oxhydryles par un radical alcoolique. Les formules suivantes font ressortir clairement ces rapports.

$$\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO''' \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO''' \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\HO\end{matrix}\right\}PO''' \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}PO'''$$

Acide phosphorique. Acide éthyl-phosphinique. Acide diéthyl-phosphinique. Oxyde de triéthyl-phosphine.

Les acides méthyl et déméthyl-phosphiniques sont tout à fait analogues aux acides arséno-monométhylique et cacodylique. (*Voy.* plus loin p. 228 et p. 227.)

4° Distillés, les hydrates des phosphoniums quaternaires donnent l'oxyde d'une phosphine tertiaire, et l'hydrure du radical qu'ils renferment.

Ex. $$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4P\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P,O + C^2H^6$$

Hydrate de tétréthyl-phosphonium. Oxyde de triéthyl-phosphine. Hydrure d'éthyle.

Propriétés des arsines. 1° Les arsines ne peuvent, en aucun cas s'unir aux hydracides pour former des sels; elles ne se comportent donc pas, sous ce rapport, comme de vraies ammoniaques.

2° Les arsines se combinent aux iodures des radicaux alcooliques en donnant naissance à des iodures d'arsoniums quaternaires, lesquels, par l'oxyde d'argent et l'eau, fournissent les hydrates qui leur correspondent. Ces hydrates sont des bases aussi puissantes que les hydrates des ammoniums ou des phosphoniums correspondants.

3° Les arsines sont susceptibles de s'unir directement soit à deux atomes de chlore, de brome ou d'iode, soit à un atome d'oxygène, de soufre, de sélénium ou de tellure. Les oxydes se comportent comme des anhydrides basiques et donnent des sels bien définis.

4° Les hydrates d'arsoniums quaternaires se décomposent par la distillation, à la manière des hydrates d'ammoniums et non à la manière des hydrates de phosphoniums. Ils donnent de l'eau, une arsine tertiaire et un hydrocarbure qui diffère du radical contenu dans l'hydrate d'arsonium par H en moins :

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^4As\\H\end{matrix}\right\}O = H^2O + (C^2H^5)^3As + C^2H^4$$

Hydrate de tétréthyl-arsonium. — Eau. — Triéthyl-arsine. — Éthylène.

Propriétés des stibines. Les stibines ont des propriétés identiques à celles des arsines. Toutefois, on ignore jusqu'à ce jour si les hydrates des stibiums quaternaires, lorsqu'on les chauffe, se dédoublent à la manière des hydrates d'ammoniums et d'arsoniums, ou bien à la manière des hydrates de phosphoniums.

Les caractères des dérivés alcooliques de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine établissent entre ces quatre corps des liens plus étroits encore que ceux qui se déduisent de l'étude de leurs composés minéraux.

Ces corps sont tous capables, en s'unissant à quatre radicaux d'alcools monatomiques, de fournir des radicaux complexes dont les hydrates sont des bases puissantes semblables à la potasse.

De plus, dans les composés analogues à l'ammoniaque, on observe des changements de propriétés gradués, comme cela a lieu dans toute série bien établie.

Tandis que l'ammoniaque est capable de s'unir énergiquement *avec tous les acides*, l'hydrogène phosphoré ne partage cette pro-

priété que vis-à-vis des acides bromhydrique et iodhydrique, et ni l'hydrogène arsénié ni l'hydrogène antimonié, ne la possèdent dans aucun cas.

Tandis que les amines et les phosphines ont les unes et les autres une forte affinité pour les acides, les arsines et les stibines tertiaires, les seules connues, ne présentent rien de tel.

Ajoutons que le caractère de radicaux diatomiques observé dans les stibines, les arsines et les phosphines ne s'observe pas dans les amines. On voit que les phosphines tiennent le milieu entre les amines d'une part, les arsines et les stibines de l'autre. Comme les amines, elles se combinent directement aux acides; mais comme les arsines et les stibines, elles font fonction de radicaux diatomiques.

ACTION DES ÉTHERS DIBROMHYDRIQUES DES GLYCOLS SUR LES DIVERSES AMMONIAQUES A RADICAUX MONATOMIQUES.

Ces expériences ont été faites par M. Hofmann dans la série méthylénique et éthylénique. Nous donnerons comme exemple les résultats obtenus dans la série éthylénique. Il n'y a d'ailleurs pas à douter que ces résultats ne puissent se reproduire dans les autres séries.

En faisant réagir le bromure d'éthylène sur une amine, une phosphine, une arsine ou une stibine tertiaire, M. Hofmann obtient, à l'état de bromures, des ammoniums qui résultent de l'addition du radical monatomiqué brométhylène $C^2H^4Br = (C^2H^{4''} - Br)'$ à la base employée.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} P \quad + \quad C^2H^4Br^2 \quad = \quad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4,Br \end{matrix}\right\} P,Br$$

Triéthyl-phosphine. — Bromure d'éthylène. — Bromure de triéthyl-brométhylène phosphonium.

Ces sels renferment le brome à deux états différents. Lorsqu'on les traite par l'azotate d'argent, un seul atome de brome (celui qui est combiné directement au phosphore) est précipité.

Chauffés avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, selon les conditions dans lesquelles on opère, ces bromures donnent lieu à deux réactions différentes.

Lorsqu'on opère à une douce chaleur, les deux atomes de brome

sont remplacés par OH ; on a alors l'hydrate d'un ammonium hydroxéthylénique, c'est-à-dire d'un ammonium dans lequel le quatrième atome d'hydrogène est remplacé par le radical hydroxéthylène $(C^2H^{4''} - OH)'$.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.Br \end{matrix}\right\}P.Br + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.OH \end{matrix}\right\}P.OH$$

Bromure de triéthylène-bromethylène-phosphonium. — Oxyde d'argent. — Eau. — Bromure d'argent. — Hydrate de triéthyl-hydroxéthylène-phosphonium.

Lorsqu'au contraire on fait bouillir ces bromures avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, ils perdent un atome de brome à l'état d'acide bromhydrique, tandis que l'autre est remplacé par OH ; on obtient alors les hydrates d'ammoniums vinyliques, c'est-à-dire d'ammoniums dans lesquels le quatrième atome d'hydrogène est remplacé par le radical vinyle C^2H^3.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.Br \end{matrix}\right\}P.Br + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}P.OH$$

Bromure de triéthyl-bromethylène-phosphonium. — Oxyde d'argent. — Bromure d'argent. — Hydrate de triéthyl-vinyl-phosphonium.

Avec les bromures bromethyléniques dérivés des arsines, la seconde de ces réactions est plus facile que la première.

Lorsqu'on traite les composés bromethyléniques par l'hydrogène naissant, ce corps se substitue au brome du bromethylène et l'on retombe sur un composé tétréthylique.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.Br \end{matrix}\right\}P.Br + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}P.Br$$

Bromure de triéthyl-bromethylène-phosphonium. — Hydrogène. — Acide bromhydrique. — Bromure de tétréthyl-phosphonium.

En soumettant les bases hydroxéthyléniques à l'action du perbromure de phosphore, on régénère les composés bromethyléniques.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.OH \end{matrix}\right\}P.Br + PBr^5 = PBr^3O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.Br \end{matrix}\right\}P.Br + \left.\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}$$

Bromure de triéthyl-hydroxéthylène-phosphonium. — Perbromure de phosphore. — Oxybromure de phosphore. — Bromure de triéthyl-bromethylène-phosphonium. — Acide bromhydrique.

Les bromures brométhyléniques, obtenus au moyen des phosphines, des arsines ou des stibines, peuvent se combiner avec une nouvelle molécule des diverses ammoniaques tertiaires, en donnant naissance à des bromures d'ammoniums diatomiques.

$$\left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.Br \end{array}\right\} P.Br \quad + \quad \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right\} P \quad = \quad \left.\begin{array}{r} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^{4''} \\ (C^2H^5)^3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} P.Br \\ \\ P.Br \end{array}$$

Bromure de triéthyl-brométhylène-phosphonium. — Triéthyl-phosphine. — Bromure d'éthylène-diphosphonium hexéthylique.

Si l'on remplace dans la réaction précédente la triéthylphosphine par une amine, la triéthyl-amine par exemple, on obtient un composé mixte contenant à la fois du phosphore et de l'azote.

$$\left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^4.Br \end{array}\right\} P.Br \quad + \quad \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right\} Az \quad = \quad \left.\begin{array}{r} (C^2H^5)^3 \\ C^2H^{4''} \\ (C^2H^5)^3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} P.Br \\ \\ Az.Br \end{array}$$

Bromure de triéthyl-brométhylène-phosphonium. — Triéthyl-amine. — Bromure d'éthylène-phosphammonium hexéthylique.

L'existence de ces phosphammoniums dont on connaît un assez grand nombre, fournit une preuve nouvelle de la complète analogie de l'azote et du phosphore.

Les bromures brométhyléniques dérivés des amines ne se combinent pas à une seconde molécule d'ammoniaque tertiaire. Mais ces bases que l'on ne peut préparer de la sorte s'obtiennent aisément par l'action des éthers iodhydriques des alcools monatomiques sur les diamines primaires.

Ainsi, l'on prépare le bromure d'éthylène-diammonium hexéthylique correspondant au bromure d'éthylène-diphosphonium hexéthylique en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éthylène-diamine.

COMPOSÉS DE L'ARSENIC AVEC LES RADICAUX ALCOOLIQUES NE CORRESPONDANT PLUS AUX TYPES DE L'AMMONIAQUE OU DE L'AMMONIUM.

Nous avons vu que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, en s'unissant à quatre radicaux d'alcools, donnent naissance à des composés complexes qui fonctionnent comme radicaux monatomiques, et que nous avons rapportés au type ammonium AzH^4. — Nous avons vu, en outre, que si le nombre des radicaux alcooliques unis à ces corps n'est plus que de trois, les composés formés fonc-

tionnent tantôt comme l'ammoniaque, c'est-à-dire s'unissent directement aux acides ; c'est le cas des amines et des phosphines ; et tantôt comme des radicaux composés diatomiques, c'est-à-dire s'unissent aux éléments ; c'est le cas des phosphines, des arsines et des stibines.

On conçoit donc que si l'on pouvait obtenir des composés contenant seulement deux radicaux alcooliques, ou un seul de ces radicaux, ces composés fonctionneraient eux-mêmes comme des radicaux triatomiques ou tétratomiques.

De tels composés n'ont point été découverts jusqu'ici dans la série de l'azote et de l'antimoine. Mais on en connaît qui appartiennent aux séries du phosphore et de l'arsenic.

Ceux qui renferment de l'arsenic sont surtout bien définis, et méritent que nous nous y arrêtions un instant.

Lorsqu'on distille un mélange d'anhydride arsénieux et d'acétate de potassium, on obtient une liqueur fumante nommée liqueur de Cadet.

Cette liqueur renferme de l'arsen-diméthyle ou cacodyle $\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}As$; on la place dans un vase plein d'anhydride carbonique, pour éviter qu'elle ne s'enflamme, on la lave avec de l'eau bouillie, et après l'avoir fait digérer sur des fragments de potasse, on la distille.

Le produit distillé, traité par le bichlorure de mercure, donne un précipité de chlorure double de mercure et de cacodyle, qu'une distillation avec de l'acide chlorhydrique change en chlorure de cacodyle. Ce chlorure, distillé sur du zinc métallique, abandonne son chlore au métal, et le cacodyle devenu libre se dégage sous forme de vapeurs que l'on condense dans un récipient refroidi et plein d'anhydride carbonique.

Le cacodyle ainsi préparé répond à la formule $\begin{matrix}(CH^3)^2As\\|\\(CH^3)^2As\end{matrix}$. Il s'enflamme spontanément à l'air en dégageant des vapeurs d'anhydride arsénieux.

Lorsqu'on fait arriver l'oxygène bulle à bulle dans du cacodyle, on donne d'abord naissance à du protoxyde de cacodyle $\begin{matrix}(CH^3)^2AsO\\|\\(CH^3)^2As\end{matrix}$, puis à un bioxyde de cacodyle $\begin{matrix}(CH^3)^2AsO\\|\\(CH^3)^2AsO\end{matrix}$, puis enfin à un acide,

l'acide cacodylique $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\HO\end{matrix}\right\}AsO$, analogue à l'acide diméthyl-phosphinique (t. II, p. 221).

Le soufre se combine aussi directement au cacodyle, en donnant un protosulfure $\begin{matrix}(CH^3)^2AsS\\|\\(CH^3)^2As\end{matrix}$ et un bisulfure $\begin{matrix}(CH^3)^2AsS\\|\\(CH^3)^2AsS\end{matrix}$. De plus, lorsqu'on fait agir l'acide sulfhydrique sur certains cacodylates métalliques, on obtient des sulfocacodylates $\left.\begin{matrix}(CH^3)^2\\MS\end{matrix}\right\}AsS$.

Le cacodyle s'unit encore au chlore, au brome et à l'iode, et forme des composés représentés par les formules :

$(CH^3)^2As,Cl$	$(CH^3)^2As,Br$	$(CH^3)^2As,I$
Protochlorure de cacodyle.	Protobromure de cacodyle.	Proto-iodure de cacodyle.

Avec un grand excès d'oxygène, de chlore, de brome, de soufre, etc., le cacodyle peut aussi former les composés suivants qui correspondent au groupement AsX^5 :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2As\ Cl^3\\(CH^3)^2As\ Br^3\\(CH^3)^2As\ I^3\\\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}O^3\\\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}S^3\end{matrix}$$

Ces composés, moins stables que les précédents, reviennent facilement au groupement AsX^5 ; ainsi le trichlorure, le tribromure et le triiodure de cacodyle soumis à la distillation perdent une molécule de méthyle à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure, et il reste des corps qui répondent à la formule CH^3As,Cl^2 ou CH^3As,Br^2, etc. Ce sont les chlorure, bromure ou iodure d'un nouveau radical CH^3As, qui est tétratomique et qui n'a pas encore été isolé.

Le chlorure CH^3As,Cl^2 et le bromure CH^3As,Br^2, soumis à l'influence de l'oxyde d'argent fournissent l'oxyde CH^3AsO et il se forme du bromure ou du chlorure d'argent. L'oxyde ainsi formé est un oxyde indifférent.

Les oxydants, tels que l'acide azotique, l'oxyde d'argent, convertissent l'oxyde d'arsen-monométhyle en acide arséno-monométhy-

lique $\left.\begin{matrix}CH^3\\(OH)^2\\O''\end{matrix}\right\}As = \left.\begin{matrix}CH^3\\(OH)^2\end{matrix}\right\}AsO$ analogue à l'acide monométhyl-phosphinique (t. II, p. 221); cet acide représente de l'acide arsénique dont un OH est remplacé par le radical méthyle.

L'arsen-monométhyle $(CH^3)As$ peut également s'unir à quatre atomes de chlore, de brome ou d'iode, en donnant les composés saturés CH^3AsCl^4, CH^3AsBr^4, CH^3AsI^4.

Le cacodyle soumis à l'action de l'iodure de méthyle donne de l'iodure de cacodyle et de l'iodure de tétraméthyl-arsonium.

$$\underset{\text{Cacodyle.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\(CH^3)^2As\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Proto-iodure de cacodyle.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^2As\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure de tétraméthyl-arsonium.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As\\I\end{matrix}\right\}}$$

Ce dernier se résout par la distillation en iodure de méthyle et triméthyl-arsine.

$$\underset{\text{Iodure de tétraméthyl-arsonium.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3)^4As\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Triméthyl-arsine.}}{(CH^3)^3As}$$

La triméthyl-arsine peut être préparée facilement à l'aide de ce procédé. Son iodhydrate se scinde par la distillation en iodure de méthyle et cacodyle.

En résumé, on peut avec l'arsenic et les radicaux alcooliques obtenir facilement des composés correspondant au type ammonium et fonctionnant à la manière des radicaux monatomiques.

Soumet-on ces corps à des influences dissociantes, le radical alcoolique se sépare à l'état de chlorure, de bromure ou d'iodure, et l'on obtient des composés moins saturés qui fonctionnent comme des radicaux d'une atomicité supérieure à un.

Tels sont l'arsen-monométhyle $[(CH^3)As]^{iv}$ qui n'est point connu à l'état de liberté, le cacodyle ou arsen-diméthyle $[(CH^3)^2As]''$ qui, au moment où on le met en liberté, double sa molécule comme tous les radicaux d'atomicité impaire, la triéthyl-arsine $[(CH^3)^3As]''$, le tétraméthyl-arsonium $[(CH^3)^4As]$; jusqu'ici on n'a pas pu obtenir le composé saturé $(CH^3)^5As$.

En partant de la triéthyl-arsine on a pu préparer toute une série de composés éthylés, semblables aux précédents dont ils ne diffèrent que par la substitution du radical éthyle au radical méthyle.

Il est probable que l'on obtiendrait des séries semblables avec l'antimoine ou le phosphore.

COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

Nous avons d'abord étudié, sous la rubrique *ammoniaques composées*, des corps formés par les métalloïdes de la famille de l'azote avec les radicaux alcooliques et rapportables au type de l'ammoniaque ou de l'ammonium.

Puis nous avons vu que l'arsenic, le phosphore, et probablement l'antimoine donnent avec les radicaux alcooliques des composés qui n'appartiennent pas à ces types.

Ces composés arsenicaux nous ont ainsi servi de transition entre les ammoniaques composées et les combinaisons des radicaux d'alcools avec les éléments qui n'appartiennent pas à la famille de l'azote. Ces derniers composés ont été nommés organo-métalliques.

Chaque élément ayant une atomicité maxima peut former avec les radicaux alcooliques un composé saturé qui correspond à cette atomicité. Il peut en outre former des composés qui renferment les radicaux alcooliques en plus faible proportion ; ceux-ci jouent eux-mêmes le rôle de radicaux et leur atomicité est égale au nombre de molécules du radical d'alcool qu'il faudrait leur ajouter pour avoir un composé saturé.

Comme en dehors de ce que nous venons de dire on ne peut guère faire de généralités sur les composés organo-métalliques, nous passerons rapidement en revue les principaux d'entre eux.

Éthylures de bismuth. Le bismuth faisant la transition entre les métalloïdes de la famille de l'azote et les autres éléments, les composés qu'il forme avec les radicaux d'alcools s'éloignent entièrement des propriétés des ammoniaques. Ce sont des radicaux composés comme les corps semblables dérivés de l'arsenic, mais ils ne sont plus susceptibles de donner naissance à des ammoniums quaternaires.

On connait deux éthylures de bismuth : Le bismuth-éthyle $Bi(C^2H^5)$ et le bismuth-triéthyle $Bi(C^2H^5)^3$.

Le bismuth-éthyle et le bismuth-triéthyle peuvent l'un et l'autre fixer deux atomes d'un corps monatomique ou une quantité équi-

valente d'un autre corps ; ils passent alors aux groupements BiX^3 et BiX^5.

On connaît aussi les méthylures de bismuth qui possèdent mêmes formules et mêmes propriétés.

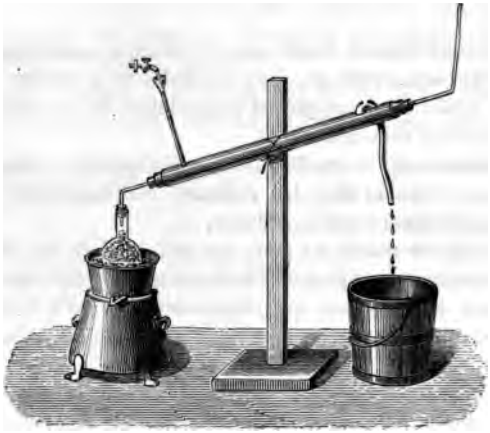


Fig. 55.

Les éthylures et méthylures de bismuth présentent une extrême instabilité.

Éthylure, méthylure et amylure de zinc. On peut obtenir l'éthylure de zinc ou zinc-éthyle en chauffant pendant quinze ou vingt heures à 120° ou à 130° un mélange d'iodure d'éthyle et de zinc, dans des tubes scellés à la lampe. On ouvre ensuite ces tubes et l'on en distille le contenu dans une cornue où l'on fait passer un courant d'anhydride carbonique. Le zinc-éthyle passe à 118°.

M. Beilstein a simplifié la préparation de ce corps en substituant au zinc un alliage de zinc et de sodium. Il introduit le mélange d'iodure d'éthyle et de cet alliage dans un ballon auquel il adapte un réfrigérant, afin que les vapeurs qui se produisent se condensent et retombent sans cesse dans l'appareil. Il suffit de chauffer pendant deux heures le ballon au bain-marie entre 70 et 80°, et d'en distiller ensuite le contenu au bain-d'huile. L'appareil est représenté figure 55.

Le zinc-éthyle a pour formule $Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$.

Il s'enflamme à l'air avec production d'oxyde de zinc. Le chlore, le brome et l'iode le décomposent en formant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de zinc, et du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'éthyle.

L'oxygène, lorsqu'on le fait agir avec lenteur, transforme le zinc-éthyle en un produit cristallisé qui a pour formule $\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2$; c'est de l'éthylate de zinc représentant l'hydrate de ce métal $\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$, dont l'hydrogène est remplacé par l'éthyle. Cet éthylate, au contact de l'eau, se transforme en hydrate de zinc et alcool.

$$\underset{\text{Éthylate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

L'eau décompose intantanément le zinc-éthyle avec production d'hydrate de zinc et d'éthane.

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Éthane.}}{2C^2H^6}$$

Le zinc-méthyle $Zn''(CH^3)^2$ peut être obtenu par un procédé identique au premier que nous avons décrit pour la préparation du zinc-éthyle; il suffit de remplacer l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle. Généralement on emploie une dissolution éthérée de ce dernier corps. Le zinc-méthyle se trouve alors mélangé d'éther, dont il est impossible de le débarrasser entièrement; le zinc-méthyle bouillant à 46°, les points d'ébullition des deux liquides sont trop voisins pour qu'on puisse les séparer par distillation.

Le zinc-méthyle donne lieu à une série de doubles décompositions semblables à celles que nous avons signalées en parlant du zinc-éthyle.

Le zinc-amyle s'obtient en chauffant en vase clos à 130° pendant 36 heures un mélange de zinc en poudre et de mercure-amyle.

$$\underset{\text{Mercure-amyle.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Zinc.}}{Zn''} = \underset{\text{Zinc-amyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Mercure.}}{Hg''}$$

C'est un liquide incolore, limpide, mobile, d'odeur amylique, d'une densité de 1,022 à 0°. Il bout sans décomposition à 220° et *se détruit à 240°*.

A l'air, il s'oxyde et se transforme successivement en amyl-amylate, puis en amylate de zinc.

$$\underset{\text{Zinc-amyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Amyl-amylate de zinc.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}OC^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Zinc-amyle.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Amylate de zinc.}}{Zn''\left\{\begin{matrix}OC^5H^{11}\\OC^5H^{11}\end{matrix}\right.}$$

Le zinc-éthyle et le zinc-méthyle peuvent aussi être préparés par le même procédé que le zinc-amyle, c'est-à-dire en chauffant du zinc avec du mercure-éthyle ou avec du mercure-méthyle.

M. Cahours a obtenu récemment par le même procédé le zinc-propyle, correspondant à l'alcool propylique normal ; c'est un liquide incolore bouillant à 159°.

Les composés organo-métalliques du zinc sont des réactifs précieux qui permettent de fixer du méthyle, de l'éthyle, etc., dans les molécules organiques ; nous en avons vu des exemples dans la préparation de la triéthyl-phosphine et de la triméthyl-phosphine, dans la synthèse des carbures d'hydrogène C^nH^{2n} (p. 58).

Éthylures de potassium et de sodium. On obtient ces deux corps en abandonnant pendant quelque temps dans des tubes scellés à la lampe des mélanges de zinc-éthyle et de potassium, ou de zinc-éthyle et de sodium. Le zinc se dépose et il se produit du potassium-éthyle ou du sodium-éthyle. On n'obtient cependant jamais ces corps à l'état isolé. Les produits qui se forment ne sont que des combinaisons de potassium-éthyle ou de sodium-éthyle avec le zinc-éthyle. Ces combinaisons sont cristallisables, leur composition est représentée par les formules.

$$\left[\left(\begin{matrix}Na\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\right)^2, \left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right)\right]; \quad \left[\left(\begin{matrix}K\\C^2H^5\end{matrix}\right\}\right)^2, \left(Zn''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right)\right].$$

Le potassium et le sodium-éthyle s'enflamment à l'air. Leur propriété la plus remarquable est la faculté qu'ils ont d'absorber l'anhydride carbonique en donnant naissance à un propionate alcalin.

$$\underset{\textit{Sodium-éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO''O} = \underset{\text{Propionate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5(CO)\\Na\end{matrix}\right\}O}$$

Le méthyle donne avec le potassium et le sodium des composés analogues à ceux que fournit l'éthyle. Avec le potassium-méthyle et l'anhydride carbonique, on produit de l'acétate de potassium, par addition directe.

Éthylure et méthylure de magnésium. Le magnésium en poudre réagit sur les iodures d'éthyle et de méthyle; il se produit dans ces réactions de l'éthylure $Mg''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ ou du méthylure de magnésium $Mg''\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$.

Ces corps ont les mêmes propriétés que le zinc-éthyle et le zinc-méthyle.

Éthylure et méthylure d'aluminium. En chauffant pendant 24 heures à 130° un mélange d'iodure d'éthyle et d'aluminium, on obtient un liquide volatil à 350°, qui a pour formule $Al^2(C^2H^5)^3I^3$. Ce corps s'enflamme à l'air et décompose l'eau en produisant de l'hydrate d'aluminium, de l'acide iodhydrique et probablement de l'hydrure d'éthyle (éthane).

$$\underset{\text{Iodure d'aluminium-triéthyle.}}{Al^2(C^2H^5)^3I^3} + \underset{\text{Eau.}}{6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate d'aluminium.}}{\begin{matrix}Al^{2\,VI}\\H^6\end{matrix}\Big\}O^6} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{3C^2H^6} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

Traité par le zinc-éthyle, cet iodure complexe fournit de l'aluminium-éthyle. On obtient ce corps plus facilement en suivant le procédé indiqué par MM. Odling et Buckton, qui consiste à chauffer au bain-marie pendant quelques heures du mercure-éthyle ou du mercure-méthyle avec des feuilles d'aluminium. Contrairement à tout ce qu'on était en droit d'attendre, ces deux corps présentent des densités de vapeurs qui leur assignent les formules $Al(C^2H^5)^3$ et $Al(CH^3)^3$ au lieu de $Al^2(C^2H^5)^6$ et $Al^2(CH^3)^6$.

L'aluminium-éthyle est un liquide incolore mobile, qui bout à 194°, et qui ne se solidifie pas à — 18°. Exposé à l'air, il répand des fumées épaisses, et s'enflamme même spontanément, lorsqu'il est en couche mince; la densité de sa vapeur déterminée à 234° par le procédé de Gay-Lussac, a été trouvée égale à 4,5; la densité théorique pour la formule $Al(C^2H^5)^3$ étant 3,9, et celle pour la formule $Al^2(C^2H^5)^6$ étant 7,8. L'eau décompose l'aluminium-éthyle avec violence; l'iode le transforme en dérivés iodés avec production d'iodure d'éthyle.

L'aluminium-méthyle bout à 130°, et se solidifie à quelques degrés au-dessus de 0°, ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles de l'aluminium-éthyle. Sa densité de vapeur à 240° est 2,8, la densité théorique pour la formule $Al(CH^3)^3$ étant 2,5 ; toutefois à 160°, la densité de vapeur de l'aluminium-méthyle est 4,40, nombre qui se rapproche de la valeur théorique 5,0, calculée pour la formule $Al^2(CH^3)^6$. L'aluminium-méthyle appartient donc à cette classe de corps dont les densités de vapeur sont anomales dans certaines circonstances, soit parce que ces corps existent dans deux états moléculaires de condensation, soit parce que leurs vapeurs n'acquièrent leur élasticité parfaite que lorsqu'elles sont portées à une température très-élevée au-dessus des points d'ébullition de leurs liquides, soit parce qu'ils se dissocient à partir d'une certaine température. On peut se demander, en conséquence, si l'unique densité de vapeur observée du chlorure aluminique, correspond à la densité élevée de l'aluminium-méthyle, et si ces deux densités de vapeurs ne sont pas anomales, et par conséquent impropres à servir de base à la détermination des formules générales des composés aluminiques.

L'aluminium-propyle a été préparé récemment par M. Cahours par l'action de l'aluminium sur le mercure-propyle, correspondant à l'alcool propylique normal. Il bout à 250° et s'enflamme spontanément à l'air.

Stannures d'éthyle et de méthyle. — L'étain est un corps tétratomique ; il doit donc pouvoir s'unir au maximum avec quatre molécules du radical éthyle ou du radical méthyle, en formant des composés saturés. De plus, on conçoit que l'étain puisse se combiner à trois, deux ou une molécules d'un radical alcoolique et donner ainsi des composés non saturés fonctionnant comme des radicaux d'une atomicité égale au nombre de molécules d'éthyle ou de méthyle qui leur manquent pour passer à l'état de saturation.

Ainsi l'on aurait :

Le tétrastannéthyle et le tétrastannométhyle $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^4\end{matrix}\right\}$;

le tristannéthyle et le tristannométhyle, tous deux radicaux monatomiques $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}\right)'$ et $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^3\end{matrix}\right\}\right)'$;

Le distannéthyle et le distannométhyle, tous deux radicaux diatomiques $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}\right)''$ et $\left(\left.\begin{matrix}Sn^{IV}\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}\right)''$;

Le monostannéthyle et le monostannométhyle $\left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\C^2H^3\end{matrix}\right\}\Big)'''$ et $\left(\begin{matrix}Sn^{IV}\\CH^3\end{matrix}\right\}\Big)'''$, fonctionnant l'un et l'autre comme radicaux triatomiques,

Tous ces composés sont connus, à l'exception du monostannéthyle et du monostannométhyle ; ceux d'entre eux qui ont une atomicité impaire, répondent, lorsqu'ils sont libres, à des formules doubles des précédentes.

Lorsqu'on chauffe de l'iodure d'éthyle avec un alliage d'étain et de sodium très-chargé de métal alcalin, en ayant soin de mettre un grand excès d'alliage, tout l'iode se porte sur le sodium et l'on obtient trois liquides que l'on peut séparer par distillation fractionnée. Ce sont :

Le tétrastannéthyle $Sn(C^2H^5)^4$;

Le tristannéthyle libre $\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}$;

Le distannéthyle $Sn(C^2H^5)^2$.

Si l'on fait agir l'iode sur le tristannéthyle, on obtient un iodure huileux de ce radical.

$$\underset{\text{Tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\Sn(C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

Avec le distannéthyle, l'iode produit un diiodure cristallisé qui a pour formule $Sn(C^2H^5)^2I^2$.

Le tétrastannéthyle est, au contraire, incapable de se combiner directement à l'iode. Lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux corps, une molécule d'éthyle s'élimine à l'état d'iodure et l'iode s'y substitue. On obtient ainsi l'iodure de tristannéthyle.

$$\underset{\text{Tétrastannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\I\end{matrix}\right\}}$$

L'iodure de tristannéthyle, chauffé avec de l'iode, perd de nouveau une molécule d'éthyle, à laquelle se substitue un atome d'iode et donne naissance à l'iodure de distannéthyle.

$$\underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Diiodure de distannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\I^2\end{matrix}\right\}}$$

Enfin, l'iodure de distannéthyle, chauffé avec l'iode, se transforme en iodure d'éthyle et iodure d'étain.

$$\underset{\text{Iodure de distannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iode.}}{2\left(\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Tétra-iodure d'étain.}}{SnI^4}$$

Avec l'acide chlorhydrique on obtient des résultats semblables. Chauffe-t-on des quantités de cet acide et de tétrastannéthyle respectivement proportionnelles à leurs poids moléculaires, on obtient du chlorure de tristannéthyle et de l'hydrure d'éthyle. Fait-on réagir sur le tétrastannéthyle une quantité d'acide chlorhydrique double ou quadruple, deux ou quatre fois plus d'éthyle s'élimine à l'état d'hydrure (éthane), et finalement, il reste du chlorure de distannéthyle ou du tétrachlorure d'étain.

$$\underset{\text{Tétra-stannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de tristannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^3\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Éthane.}}{C^2H^6}$$

$$\underset{\text{Tétrastannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Chlorure de distannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Éthane.}}{2C^2H^6}$$

$$\underset{\text{Tétrastannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Tétrachlorure d'étain.}}{\left.\begin{matrix}Sn\\ Cl^4\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Éthane.}}{4C^2H^6}$$

Ainsi, l'on peut éliminer, molécule à molécule, l'éthyle que ces composés renferment et le remplacer par le chlore ou l'iode. On peut aussi remplacer l'iode par de l'éthyle et remonter des composés éthylés inférieurs à l'éthylure saturé : MM. Frankland et Buckton ont reconnu qu'il se forme du tétrastannéthyle, lorsqu'on fait réagir de l'iodure de distannéthyle sur le zinc-éthyle.

$$\underset{\text{Iodure de distannéthyle.}}{\left.\begin{matrix}Sn(C^2H^5)^2\\ I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure de zinc.}}{\left.\begin{matrix}Zn''\\ I^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Tétrastannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^4}$$

M. Cahours s'est également assuré que le zinc-méthyle réagit sur l'iodure de tristannéthyle en donnant un composé qui représente le tétrastannéthyle dont une molécule d'éthyle est remplacée par une molécule de méthyle.

Pendant longtemps, attribuant à l'étain un équivalent moitié

moindre que le poids atomique que nous avons adopté, on écrivait le tétrastannéthyle $Sn(C^2H^5)^2$ et le distannéthyle $Sn(C^2H^5)$; quant au tristannéthyle, il recevait la formule $Sn^2(C^2H^5)^3$. Les densités de vapeur des deux premiers de ces produits obligent à en doubler les formules; les réactions si nettes dans lesquelles on voit l'éthyle successivement remplacé par le chlore ou l'iode, et l'existence d'un stannure double d'éthyle et de méthyle saturé et renfermant une seule fois le radical méthyle, démontrent chimiquement, d'ailleurs, que les poids moléculaires adoptés pour ces corps en partant de leurs densités de vapeur sont les vrais. Par suite, l'étain entrerait toujours dans ces composés pour deux atomes, si on lui attribuait un poids atomique égal à son ancien équivalent. Cela nous conduit à prendre un poids atomique double de cet équivalent, puisque le poids atomique d'un corps est la plus petite quantité pondérable de ce corps qui puisse entrer dans une molécule. L'étude des stannures d'éthyle confirme donc le nouveau poids atomique de l'étain.

Les iodures de distannéthyle et de tristannéthyle, traités par les alcalis, donnent les hydrates correspondants; ces hydrates sont basiques et susceptibles de donner des sels bien déterminés, lorsqu'on les fait réagir sur les acides.

$$\underset{\text{Iodure de distannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^2 I^2} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Hydrate de distannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^2 H^2 O^2} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$\underset{\text{Iodure de tristannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^3 I} + \underset{\text{Potasse.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Hydrate de tristannéthyle.}}{Sn(C^2H^5)^3 H O} + \underset{\text{Iodure. de potassium.}}{\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\Big\}}.$$

En substituant, dans les précédentes opérations, l'iodure de méthyle ou l'iodure de propyle normal à l'iodure d'éthyle, on obtient des composés méthyliques ou propyliques tout à fait analogues aux précédents par leurs formules et leurs propriétés.

Plomb-éthyle et plomb-méthyle. — On peut obtenir l'éthylure et le méthylure de plomb en faisant réagir l'iodure d'éthyle ou l'iodure de méthyle sur un alliage de plomb et de sodium, mais on prépare plus facilement ces composés en faisant réagir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur le chlorure de plomb.

Les composés qui se forment dans ces réactions ont pour formules : $Pb(C^2H^5)^4$ et $Pb(CH^3)^4$. La réaction qui leur donne naissance est la suivante :

$$\underset{\text{Chlorure de plomb.}}{2PbCl^2} + \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{2[Zn(C^2H^5)^2]} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{2\left(\begin{matrix}Zn\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Plomb.}}{Pb} + \underset{\text{Plomb-éthyle.}}{Pb(C^2H^5)^4}$$

Le plomb-éthyle et le plomb-méthyle représentent la limite de saturation des composés plombiques, et par suite ne se comportent pas comme des radicaux. Mais vient-on à chauffer ces corps avec de l'acide chlorhydrique ou avec de l'iode, une molécule d'éthyle ou de méthyle s'élimine à l'état d'hydrure ou d'iodure, et l'on donne naissance à des corps dont la composition est représentée par les formules $Pb(C^2H^5)^3I$, $Pb(C^2H^5)^3Cl$, $Pb(CH^3)^3I$ et $Pb(CH^3)^3Cl$. Les réactions dans lesquelles ces composés se produisent sont exprimées par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Plomb-éthyle.}}{Pb(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Iodure de plombo-triéthyle.}}{Pb(C^2H^5)^3I}$$

$$\underset{\text{Plomb-méthyle.}}{Pb(CH^3)^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Hydrure de méthyle.}}{CH^4} + \underset{\text{Chlorure de plombo-triméthyle.}}{Pb(CH^3)^3Cl}$$

L'existence du plomb-éthyle et du plomb-méthyle nous a déjà servi à démontrer la tétratomicité du plomb.

Éthylure et méthylure de mercure. Le mercure forme avec les radicaux alcooliques des composés de deux ordres ; avec l'éthyle et le méthyle on a :

Le mercure-monométhyle $Hg''(CH^3)$, le mercure-monéthyle $Hg''(C^2H^5)$.

Le mercure-diméthyle $Hg''(CH^3)^2$, le mercure-diéthyle $Hg''(C^2H^5)^2$.

Lorsqu'on fait réagir les iodures d'éthyle ou de méthyle sur le mercure, il se forme des produits représentés par les formules $Hg(C^2H^5)I$ et $Hg(CH^3)I$. Ces composés sont envisagés comme les iodures de radicaux monatomiques particuliers, le mercure-monéthyle $Hg''(C^2H^5)$ et le mercure-monométhyle $Hg''(CH^3)$. Ces radicaux n'existent pas à l'état de liberté. Il est bien évident que si on parvenait à les isoler, leur molécule serait $\left.\begin{matrix}Hg''(C^2H^5)\\Hg''(C^2H^5)\end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix}Hg''(CH^3)\\Hg''(CH^3)\end{matrix}\right\}$, puisque les radicaux d'atomicité impaire ne peuvent devenir libres sans se combiner à eux-mêmes.

On peut, dans les iodures de mercure-monéthyle ou de mercure-monométhyle, substituer à l'iode, le chlore, le brome, le cyanogène et même le groupe OH. Dans ce dernier cas, on obtient

des hydrates qui réagissent sur les acides en donnant naissance à des sels.

Si l'on fait réagir le zinc-éthyle ou le zinc-méthyle sur les iodures de mercure-monéthyle ou de mercure-monométhyle, on obtient soit le mercure-diéthyle (ou simplement mercure-éthyle), soit le mercure-diméthyle, soit le mercure-méthyléthyle.

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn''(C^2H^5)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(C^2H^5)^2]$$

Iodure de mercure-monéthyle. — Zinc-éthyle. — Iodure de zinc. — Mercure-diéthyle.

$$2[Hg''(CH^3)I] + Zn''(CH^3)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(CH^3)^2]$$

Iodure de mercure-monométhyle. — Zinc-méthyle. — Iodure de zinc. — Mercure-diméthyle.

$$2[Hg''(C^2H^5)I] + Zn''(CH^3)^2 = \left.\begin{matrix}Zn''\\I^2\end{matrix}\right\} + 2[Hg''(C^2H^5)(CH^3)]$$

Iodure de mercure-monéthyle. — Zinc-méthyle. — Iodure de zinc. — Mercure-méthyl-éthyle.

Le mercure forme avec l'amyle correspondant à l'alcool de fermentation, et l'allyle des combinaisons correspondantes, douées de propriétés analogues et représentées par des formules parallèles. M. Cahours a aussi préparé récemment les dérivés correspondants dans la série propylique normale.

MM. Frankland et Duppa ont réussi à préparer les combinaisons mercuriques des radicaux alcooliques d'une manière bien plus simple. Ils font un mélange d'amalgame de sodium, d'un iodure alcoolique et d'éther acétique, en refroidissant au commencement. L'éther acétique facilite la réaction, mais la manière dont il agit n'est pas connue. A la fin de l'opération, on distille, on lave le produit avec une solution alcaline d'abord, avec de l'eau ensuite, on le dessèche et on le rectifie une dernière fois. Dans le cas du mercure-amyle, il faut distiller dans un courant de vapeur d'eau, sinon ce corps se décompose.

Traité par les acides, le mercure-diéthyle perd une molécule d'éthyle à l'état d'hydrure (éthane) et donne un sel de mercure-monéthyle correspondant à l'acide employé; sous l'influence d'un excès d'acide et d'une température élevée, la seconde molécule d'éthyle est aussi éliminée, et l'on obtient un sel mercurique.

$$Hg''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\} + Hg''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right.$$

Mercure-diéthyle. — Acide chlorhydrique. — Éthane. — Chlorure de mercure-monéthyle.

$$\underset{\text{Mercure-diéthyle.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide brombydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Éthane.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bromure mercurique.}}{Hg''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.}$$

Les autres dérivés organo-métalliques du mercure se comportent d'une façon tout à fait analogue, et nous avons vu (t. II, p. 48), qu'on peut utiliser ces réactions pour la préparation des hydrocarbures saturés.

Les composés de mercure et d'un radical alcoolique ont cette propriété, que lorsqu'on les chauffe avec du zinc, du cadmium ou même de l'aluminium, le mercure est déplacé par ces métaux. Ils fournissent donc une méthode très-simple pour obtenir les composés organo-métalliques du zinc, du cadmium ou de l'aluminium.

Nous avons montré ailleurs (t. I, p. 355) quel appui les composés organo-métalliques du mercure donnent au poids atomique que nous avons adopté pour ce métal.

Boréthyle et Bore-méthyle. Ces deux composés se forment dans l'action du zinc-éthyle ou du zinc-méthyle sur le borate éthylique.

$$\underset{\text{Borate d'éthyle.}}{2[Bo'''(OC^2H^5)^3]} + \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{3Zn''(C^2H^5)^2} = \underset{\text{Éthylate de zinc.}}{3Zn''(OC^2H^5)^2} + \underset{\text{Boréthyle.}}{2Bo'''(C^2H^5)^3}$$

$$\underset{\text{Borate d'éthyle.}}{2[Bo'''(OC^2H^5)^3]} + \underset{\text{Zinc-méthyle.}}{3Zn''(CH^3)^2} = \underset{\text{Éthylate de zinc.}}{3Zn''(OC^2H^5)^2} + \underset{\text{Bore-méthyle.}}{2Bo'''(CH^3)^3}$$

Le bore-méthyle est un gaz incolore qui se liquéfie à 10° sous la pression de 3 atmosphères; il s'enflamme spontanément à l'air et détone violemment lorsqu'on le mélange avec de l'oxygène.

Le boréthyle $Bo'''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$ constitue un liquide incolore bouillant à 95°; sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,40 (théorie 3,38); il s'enflamme spontanément à l'air; lorsqu'on fait arriver l'air avec précaution, il fixe directement 2 atomes d'oxygène et donne un composé liquide de la formule $Bo'''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$ que l'eau dédouble en alcool et en une matière cristallisée qui renferme $Bo'''\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ et qui n'est autre que de l'acide borique normal dont un OH se trouve remplacé par le radical éthyle.

Siliciures d'éthyle et de méthyle. Ces siliciures appartiennent aux deux types SiX^4 et Si^2X^6, correspondant aux deux chlorures de silicium $SiCl^4$ et Si^2Cl^6.

Le silicium-tétréthyle a été obtenu par MM. Friedel et Crafts, en chauffant pendant trois heures à 160°, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de chlorure de silicium et de zinc-éthyle, fait dans les proportions de deux molécules du second de ces corps pour une molécule du premier.

Lorsqu'on ouvre les tubes, il s'échappe des gaz qu'on laisse perdre. On distille ensuite. Le produit qui passe au-dessous de 130° renferme du silicium-éthyle mêlé de chlorure de silicium inaltéré. On le met de côté pour être ultérieurement chauffé avec du zinc-éthyle, quand on fera une nouvelle opération.

Ce qui reste dans l'appareil distillatoire, lorsque la température a atteint 130°, est lavé à l'eau, puis avec une solution alcaline, afin de décomposer les dernières traces de chlorure silicique. On le distille ensuite avec de l'eau, et on le sépare, par décantation, de l'eau qui a distillé en même temps que lui.

Le silicium-éthyle ainsi obtenu renferme encore quelques traces d'un produit oxygéné qu'on lui enlève en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré, dans lequel il ne se dissout pas, tandis que cette impureté s'y dissout. En dernier lieu, on lave à l'eau le produit insoluble dans l'acide sulfurique, on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le distille. Il est alors parfaitement pur.

Le silicium-éthyle $SiC^8H^{20} = Si^{IV}\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$ bout à 153°, sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,13 (théorie = 4,99). Il est insoluble dans l'eau, les solutions alcalines, l'acide sulfurique concentré et les acides en général. L'acide azotique ne l'attaque pas; il est plus léger que l'eau, et brûle avec une flamme très-éclairante en répandant des fumées blanches de silice.

Soumis à l'action du chlore, le silicium-éthyle échange un atome d'hydrogène contre ce métalloïde et donne un composé $\left.\begin{matrix} SiC^8H^{19} \\ Cl \end{matrix}\right\}$, qui représente du chlorure de nonyle $\left.\begin{matrix} C^9H^{19} \\ Cl \end{matrix}\right\}$, dans lequel un atome de silicium tient la place d'un atome de carbone :

$$\underset{\text{Silicium éthyle.}}{Si(C^2H^5)^4} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de silico-nonyle.}}{SiC^8H^{19}Cl}$$

En traitant ce chlorure par l'acétate de potassium en dissolution dans l'alcool, MM. Friedel et Crafts sont parvenus à remplacer le chlore par l'oxacétyle, et ont obtenu un éther acétique, lequel, saponifié au moyen d'une solution alcoolique de potasse, a fourni l'alcool silico-nonylique $\left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\H\end{matrix}\right\}O$.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Chlorure de silico-nonyle.}}{\left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate de silico-nonyle.}}{\left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Acétate de silico-nonyle.}}{\left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool silico-nonylique.}}{\left.\begin{matrix}SiC^8H^{19}\\H\end{matrix}\right\}O}$$

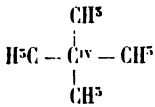
Le silicium-méthyle, $SiC^4H^{12} = Si^{IV}\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ a été préparé par les mêmes chimistes au moyen d'une méthode analogue en chauffant à 200° dans des tubes fermés du zinc-méthyle avec du chlorure de silicium. Le contenu des tubes a été distillé, et le produit condensé dans un mélange de glace et de sel marin, lavé avec une solution aqueuse de potasse pour décomposer le chlorure silicique ou le zinc-méthyle inattaqué. Finalement le silicium-méthyle a été soumis à la distillation.

C'est un liquide volatil à 30-31°, et qui brûle avec une flamme éclairante en répandant des fumées de silice. Sa densité de vapeur déterminée par l'expérience est 3,058; la théorie exigerait 3,045.

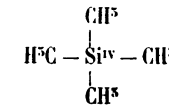
Le silicium-hexéthyle $Si^2(C^2H^5)^6 = \begin{matrix}Si^{IV}(C^2H^5)^3\\|\\Si^{IV}(C^2H^5)^3\end{matrix}$ se prépare en traitant l'hexa-iodure de silicium (t. I, p. 180) par le zinc-éthyle; c'est un liquide incolore bouillant à 250°.

Dans les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques, cet élément paraît jouer le même rôle que le carbone; ainsi l'alcool silico-nonylique ne serait autre chose que de l'alcool nonylique dont un atome de carbone est remplacé par un atome de silicium.

Le silicium-méthyle est entièrement comparable par sa constitution au pentane tertiaire (t. II, p. 56).



Pentane tertiaire.



Silicium-méthyle
ou silico-pentane tertiaire.

RADICAUX OXYGÉNÉS

L'expérience démontre que dans les radicaux hydrocarbonés, on peut substituer O à H^2 autant de fois qu'il y a, dans ces radicaux, d'atomes de carbone non saturés unis à H^2. Ainsi dans l'éthyle $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$, la substitution est possible une fois et il se forme de l'acétyle $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \end{matrix}$; dans l'éthylène $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$, elle est possible deux fois et on obtient l'oxalyle $\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}$. Il en est de même dans le glycéryle $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$ qui fournit le tartronyle $\begin{matrix} CO \\ | \\ CH. \\ | \\ CO \end{matrix}$ Dans le radical hypothétique $C\left\{\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\right.$ la substitution serait possible quatre fois et ainsi de suite.

Les radicaux oxygénés qui se produisent ainsi donnent naissance à une série de corps parallèle à celle que fournissent les radicaux hydrocarbonés dont ils dérivent. Seulement, comme ils sont électro-négatifs, ils donnent des acides lorsqu'ils se combinent avec l'oxydryle ; c'est à cause de cette propriété qu'on leur a donné le nom de radicaux acides.

Parmi les radicaux de la série grasse on n'a préparé jusqu'ici

que le butyryle, en faisant agir l'amalgame de sodium sur le chlorure de butyryle.

$$\underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{2\left(\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sodium.}}{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Dibutyryle.}}{\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\Big\}}$$

Théoriquement les radicaux acides monatomiques à l'état libre seraient des diacétones, c'est-à-dire des corps contenant deux fois le groupe acétonique CO, pouvant donc fonctionner deux fois comme acétone. L'acétyle libre par exemple aurait pour formule $CH^3 — CO — CO — CH^3$.

Aucun radical acide d'une atomicité supérieure à un n'est connu à l'état de liberté.

ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE.

Les acides organiques sont des hydrates de radicaux oxygénés. Ils peuvent renfermer des quantités variables d'hydrogène typique; de là leur division naturelle en acides mono, di, tri,... *n* atomiques.

En outre, on a à considérer dans les acides la basicité, c'est-à-dire la propriété qu'ont leurs atomes d'hydrogène typique de pouvoir être remplacés par des métaux, sous l'influence des bases puissantes. On sait que la basicité n'est point toujours égale à l'atomicité.

Il est évident qu'un acide monatomique sera toujours monobasique; mais, parmi les acides diatomiques, il peut en exister de mono et de bibasiques; parmi les acides triatomiques, de mono, de bi et de tribasiques. En général, une classe d'acides d'une atomicité donnée renferme autant de groupes d'acides de basicité différente, qu'il y a d'unités dans le nombre qui indique l'atomicité de tous ces acides.

Il est donc nécessaire de subdiviser la classe des acides diatomiques en deux : celle des acides diatomiques et monobasiques, et celle des acides diatomiques et bibasiques. De même, la classe des acides triatomiques devra être subdivisée en trois, celle des acides tétratomiques en quatre, et ainsi de suite; d'ailleurs, *nous devons* nous hâter d'ajouter que toutes ces classes sont loin *d'être remplies.*

ACIDES MONATOMIQUES

Les acides monatomiques dérivent des alcools primaires de même atomicité par la substitution de O à H^2 dans le groupe $\overset{I}{C}H^2.OH$ (voy. t. II, p. 78). Ils renferment donc tous deux atomes d'oxygène qui se trouvent unis au même atome de carbone, l'un par ses deux atomicités, et l'autre par une seulement, la seconde étant saturée par un atome d'hydrogène, comme le met en évidence la formule suivante :

$$O'' = \overset{I}{C}^{IV} - O'' - H = \overset{I}{C}O.OH$$

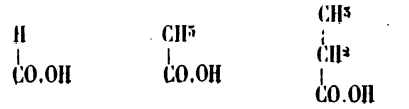
Tous les acides monatomiques contiennent le groupe $\overset{I}{C}O.OH$ et l'on peut dire que ce *groupement est caractéristique pour ces acides*, comme le groupement $\overset{I}{C}H^2\,OH$ est caractéristique pour tous les alcools primaires. Il y a même plus, tous les acides contiennent au moins un groupe CO.OH, et la basicité d'un acide dépend en général du nombre de ces groupes, qui entrent dans sa molécule; un acide monobasique contient un seul groupe CO.OH, un acide bibasique en renferme deux, un acide tribasique trois, etc.

Le groupe CO.OH a reçu le nom de *carboxyle*.

Ce groupe carboxyle $\overset{I}{C}O.OH$ peut être considéré comme le premier anhydride du groupe $\overset{I}{C}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ qui caractérise certains alcools triatomiques. Les acides monatomiques seraient dans cette hypothèse des anhydrides de glycérines; dont les 3 OH seraient fixés au même atome de carbone. Nous avons vu au chapitre des alcools triatomiques (t. II, p. 136) que ces glycérines existent, mais qu'elles sont peu stables; ce sont les hydrates des acides gras monobasiques (voy. plus loin).

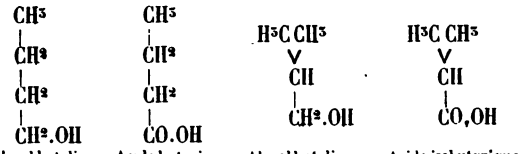
Suivant que l'acide dérivera d'un alcool primaire normal ou non normal, il sera lui-même *normal* ou *non normal*.

Dans les trois premières séries il ne peut exister qu'un seul acide, puisqu'il n'y a qu'un alcool primaire.



Acide formique. Acide acétique. Acide propionique.

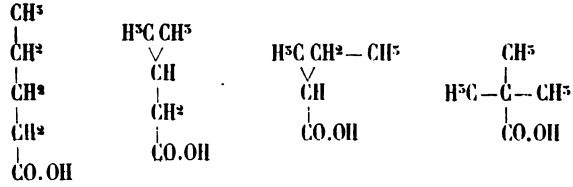
Dans la quatrième série la théorie prévoit deux acides monatomiques correspondant aux deux alcools butyliques :



Alcool butylique normal. Acide butyrique de fermentation. Alcool butylique non normal. Acide isobutyrique.

Ces deux acides sont connus.

Dans la cinquième série il peut exister théoriquement quatre acides monatomiques isomériques dont trois sont connus.



Acide valérique normal ou propylacétique. 1er acide valérique secondaire ou isopropylacétique. 2me acide valérique secondaire ou éthylméthylacétique (inconnu). Acide valérique tertiaire ou triméthylacétique (*).

Nous ne développons pas davantage ces considérations qui suffisent pour montrer que le nombre des acides isomériques augmente à mesure qu'on s'élève dans la série.

(*) On peut, en effet, faire dériver tous ces acides de l'acide acétique par substitution de différents radicaux alcooliques à l'hydrogène du groupe CH^3 de l'acide acétique ; dans le premier acide c'est le radical propyle normal qui remplace un atome d'hydrogène, dans le second se trouve le radical isopropyle $CH^3—CH—CH^3$; dans le troisième acide nous voyons les radicaux méthyle et éthyle substitués à deux atomes d'hydrogène, et enfin dans le dernier, trois radicaux méthyliques remplacent les trois atomes d'hydrogène du groupe CH^3 de l'acide acétique. Cette manière de considérer les acides n'offre rien d'absolu, car nous pourrions tout aussi bien les envisager comme des dérivés de substitution de l'acide formique ou de l'acide propionique ; nous en avons parlé, parce qu'on lui a emprunté des noms, pour les besoins de la nomenclature, qui est encore très-imparfaite dans le cas de composés isomériques.

Les acides des alcools saturés $C^nH^{2n+2}O$ possèdent la formule générale $C^nH^{2n}O^2$, qu'on peut écrire $C^{n-1}H^{2n-1}-CO.OH$, pour montrer le caractère d'acide monatomique; or $C^{n-1}H^{2n-1}$ est la formule générale d'un radical alcoolique; on peut donc considérer ces acides comme formés par l'union du groupe carboxyle CO.OH avec un radical alcoolique. On désigne les acides $C^nH^{2n}O^2$ par le nom d'acides saturés gras, parce que les corps gras sont les éthers glycériques des termes élevés de la série de ces acides.

En dehors de ces acides saturés il existe des séries parallèles d'acides non saturés, qu'on peut représenter par les formules générales.

$$C^nH^{2n-2}O^2;\quad C^nH^{2n-4}O^2;\quad C^nH^{2n-6}O^2;\quad C^nH^{2n-8}O^2;\quad \text{etc.}$$

Les acides de la série $C^nH^{2n-8}O^2$ et des suivantes font partie de la série aromatique.

Les acides $C^nH^{2n-4}O^2$ et $C^nH^{2n-6}O^2$ sont peu nombreux et peu connus. Quant aux acides de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ ils diffèrent trop des acides saturés par leurs propriétés pour pouvoir être étudiés avec eux; nous leur consacrerons un article spécial.

ACIDES APPARTENANT A LA SÉRIE $C^nH^{2n}O^2$.

Préparation. — *Premier procédé.* On traite un alcool primaire par le noir de platine, au contact de l'air, ou par tout autre agent d'oxydation; il se produit de l'eau et l'acide correspondant.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\,OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

Deuxième procédé. On fait tomber goutte à goutte un alcool primaire sur de l'hydrate de potassium chauffé.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OK\end{matrix}}$$

Troisième procédé. On soumet les aldéhydes à des actions oxydantes. Ces corps fixent un atome d'oxygène et se transforment en acides.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ COH \end{array} + O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Aldéhyde. Oxygène. Acide acétique.

Quatrième procédé. On fait agir l'anhydride carbonique sur un composé du potassium avec un radical alcoolique.

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ K \end{array} + CO.O = \begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

Potassium-éthyle. Anhydride carbonique. Propionate de potassium.

Ce procédé serait probablement général, comme les deux autres, si ce n'était la difficulté d'unir le potassium ou le sodium aux divers radicaux alcooliques. On a préparé de cette manière les acides acétique et propionique.

Cinquième procédé. On chauffe une solution alcoolique de potasse avec le cyanure d'un radical d'alcool; de l'ammoniaque se dégage et il se produit le sel de potassium de l'acide qui correspond à l'homologue supérieur de l'alcool, dont on a employé l'éther cyanhydrique.

$$\underbrace{C^2H^3Az = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CAz \end{array}}_{\text{Cyanure de méthyle.}} + \left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{array} + AzH^3$$

Potasse. Eau. Acétate de potassium. Ammoniaque.

On isole facilement l'acide du sel de potassium formé, en le traitant par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

On voit que le cyanure de méthyle, dérivé de l'alcool méthylique CH^4O, donne l'acide acétique, lequel dérive de l'alcool éthylique, C^2H^6O, premier homologue supérieur de l'alcool méthylique.

Ce procédé est général.

Sixième procédé. Certains acides sont susceptibles de fixer de l'hydrogène et de donner naissance à des acides plus hydrogénés qu'eux. C'est ainsi que les acides de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ se transforment en acides gras $C^nH^{2n}O^2$, lorsqu'on les traite par l'amalgame de sodium.

Septième procédé. M. Berthelot a obtenu ces acides dans l'oxydation des carbures d'hydrogène C^nH^{2n-2} correspondants; il effectue l'oxydation au moyen d'une solution d'acide chromique pur.

$$\underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

$$\underset{\text{Allylène.}}{C^3H^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^6O^2}$$

Huitième procédé. On a obtenu un seul, le premier terme de la série, en faisant agir la potasse caustique sur l'oxyde de carbone, sous l'influence d'une température de 100°. Il se forme ainsi du formiate de potassium.

$$\underset{\text{Potasse.}}{KHO} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} = \underset{\text{Formiate de potassium.}}{CHO.OK}$$

Neuvième procédé. MM. Frankland et Duppa ont découvert une réaction qui permet de transformer directement l'acide acétique dans ses homologues supérieurs. On arrive à ce résultat en faisant agir le sodium sur l'acétate d'éthyle. Le sodium se substitue à un ou à deux d'hydrogène dans le radical acétyle. En faisant agir ensuite l'iodure de méthyle ou l'iodure d'éthyle sur le produit mono ou bisodé, ainsi préparé, on obtient de l'iodure sodique, et les éthers éthyliques de divers homologues de l'acide acétique.

$$\underset{\text{Éther acétique.}}{2\left(\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}\right)} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sodacétate d'éthyle.}}{2\left(\begin{matrix}CH^2Na\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}\right)}$$

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\ Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Disodacétate d'éthyle.}}{\begin{matrix}CHNa^2\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Sodacétate d'éthyle.}}{\begin{matrix}Na\\ |\\ CH^2\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\ I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Butyrate (éthacétate d'éthyle).}}{\begin{matrix}C^2H^5\\ |\\ CH^2\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Disodacétate d'éthyle.}}{\begin{matrix}Na\ Na\\ \vee\\ CH\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\ I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Iodure de sodium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\ I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Isobutyrate (diméthacétate) d'éthyle.}}{\begin{matrix}H^3C\ CH^3\\ \vee\\ CH\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}}$$

$$\begin{array}{c} Na\,Na \\ \vee \\ CH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + 2\left(\begin{array}{c} C^2H^5 \\ I \end{array}\right\} = 2\left(\begin{array}{c} Na \\ I \end{array}\right\} + \begin{array}{c} H^5C^2\,C^2H^5 \\ \vee \\ CH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Disodacétate d'éthyle. — Iodure d'éthyle. — Iodure de sodium. — Diéthacétate isomérique avec le caproate d'éthyle.

Dans ces réactions, des acides de même composition prennent naissance lorsqu'on traite l'éther di-sodacétique par l'iodure de méthyle, ou l'éther mono-sodacétique par l'iodure d'éthyle. Ces acides ne sont pas identiques mais isomères; la première réaction fournit de l'acide isobutyrique, tandis que la seconde donne de l'acide butyrique normal.

Jusqu'ici cette neuvième méthode est limitée, puisqu'on ne l'a appliquée qu'à la préparation des acides qui peuvent dériver de l'acide acétique. Il y a lieu toutefois de supposer qu'elle se généralisera.

Enfin un grand nombre des acides de la série $C^nH^{2n}O^2$ se rencontrent dans la nature généralement à l'état d'éthers de la glycérine ou d'un autre alcool.

Propriétés. 1° Lorsqu'on chauffe au rouge un de ces acides en présence d'une base employée en excès, il tend à se former l'hydrure du radical de l'alcool inférieur d'un terme dans la série homologue. Ainsi, à l'aide de l'acide acétique $C^2H^4O^2$, on obtient l'hydrure de méthyle ou méthane CH^4.

$$C^2H^4O^2 = CO^2 + CH^4$$

Acide acétique. — Anhydride carbonique. — Hydrure de méthyle.

Ce caractère s'observe nettement sur l'acide acétique. Dans le cas des autres acides il se produit des réactions secondaires entre l'anhydride carbonique et l'hydrocarbure (*voy.* Hydrocarbures, p. 47), mais le sens de la réaction reste le même.

2° Lorsqu'on distille un mélange intime de sel de calcium d'un de ces acides et de formiate de calcium, on obtient du carbonate calcique en même temps qu'un composé qui diffère de l'acide primitif par un atome d'oxygène en moins et que l'on nomme aldéhyde.

$$\left.\begin{array}{c} (C^2H^3O)^2 \\ Ca'' \end{array}\right\}O^2 + \left.\begin{array}{c} (CHO)^2 \\ Ca'' \end{array}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{array}{c} CO'' \\ Ca'' \end{array}\right\}O^2\right) + 2C^2H^4O$$

Acétate de calcium. — Formiate de calcium. — Carbonate de calcium. — Aldéhyde.

3° Lorsqu'on distille le sel de calcium ou de baryum de l'un de ces acides il se produit une réaction analogue à la précédente : du carbonate de calcium ou de baryum prend naissance; et il se forme un corps qui représente une double molécule de l'acide primitif privée d'une molécule d'anhydride carbonique. Ce nouveau corps a reçu le nom d'acétone.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.O \\ CO.O \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\Big\}Ca'' = CO''\Big\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\}Ca'' + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Acétate de calcium. — Carbonate de calcium. — Acétone.

4° Le chlore et le brome se substituent atome pour atome à l'hydrogène de ces acides; toutefois, un atome d'hydrogène reste toujours, auquel ces métalloïdes ne peuvent pas se subtituer; c'est l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle CO.OH. L'action substitutive du chlore et du brome tantôt se fait à froid, tantôt exige l'action de la chaleur, tantôt s'opère à la lumière diffuse, tantôt nécessite l'intervention de la radiation solaire.

Ces subtitutions peuvent être représentées par les équations suivantes.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\Big\} = \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\Big\} + \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Acide acétique. — Brome. — Acide bromhydrique. — Acide monobromacétique.

$$C^4H^8O^2 + 2\left(\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\Big\}\right) = 2\left(\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\Big\}\right) + C^4H^6Br^2O^2$$

Acide butyrique. — Brome. — Acide bromhydrique. — Acide bibromobutyrique.

On peut aussi substituer l'iode à l'hydrogène des acides monatomiques, en chauffant les composés bromés correspondants avec de l'iodure de potassium.

$$\begin{matrix} C^2H^2BrO \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix} K \\ I \end{matrix}\Big\} = \begin{matrix} C^2H^2IO \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix} K \\ Br \end{matrix}\Big\}$$

Éther bromacétique. — Iodure de potassium. — Éther iodacétique. — Bromure de potassium.

Mais M. Kekulé a fait voir qu'une telle substitution n'est pas possible directement. En effet, l'acide iodhydrique en présence des composés de subtitution iodée, donne de l'iode libre et régénère le

corps d'où le composé iodé dérive. Or, comme l'iode ne saurait donner naissance à un produit de subtitution sans donner lieu en même temps à une production d'acide iodhydrique, une seconde réaction inverse de la première s'accomplirait, et les choses retourneraient à leur premier état.

5° Lorsqu'on fait bouillir les acides chlorés ou bromés avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, le chlore et le brome se séparent en combinaison avec l'argent et chaque atome de ces métalloïdes est remplacé par le groupe OH. Les acides nouveaux qui se forment diffèrent des acides primitifs par un nombre d'atomes d'oxygène égal à celui des atomes de chlore ou de brome que renfermaient ces derniers.

Ex.	$2C^2H^3BrO^2$	+	Ag^2O	+	H^2O	=	$2AgBr$	+	$2C^2H^4O^3$
	Acide bromacétique.		Oxyde d'argent.		Eau.		Bromure d'argent.		Acide glycolique.
	$C^4H^6Br^2O^2$	+	Ag^2O	+	H^2O	=	$2AgBr$	+	$C^4H^8O^4$
	Acide bibromo-butyrique.		Oxyde d'argent.		Eau.		Bromure d'argent.		Acide bioxybutyrique.

On voit que l'acide glycolique $C^2H^4O^3$ diffère de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ par O en plus, et que l'acide bioxybutyrique $C^4H^8O^4$ diffère de l'acide butyrique $C^4H^8O^2$ par O^2 en plus. Les acides bichloracétique et trichloracétique éprouvent des réactions analogues, seulement à la place des acides dioxy-acétique et trioxy-acétique on obtient des corps qui en diffèrent par une molécule d'eau. En effet, ces acides renfermeraient 2 ou 3 oxhydryles OH combinés au même atome de carbone, et nous avons vu que de telles combinaisons ne sont pas stables et se déshydratent facilement.

$CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	CHO	$C(OH)^3$	$CO.OH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acide dioxy-acétique inconnu.	Anhydride de l'acide dioxy-acétique. (Ac. glyoxylique.)	Acide trioxy-acétique inconnu.	Anhydride de l'acide trioxy-acétique. (Ac. oxalique.)

6° Les acides monochlorés ou monobromés soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque donnent naissance à du chlorure d'ammonium. Il se forme en même temps un composé amidé qui représente l'acide diatomique et monobasique correspondant, dont l'oxhydryle alcoolique se trouve remplacé par le reste AzH^2 (*amidogène*) de l'ammoniaque.

Ainsi l'acide monochloracétique donne l'acide glycolamidique

connu sous le nom de glycocolle; l'acide bromo-butyrique, l'acide oxybutyramidique, etc.

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^3(AzH^2)O^2}$$

7° Les alcools ne réagissent que très-lentement à froid sur les acides monatomiques; mais si on les chauffe avec ces corps la réaction est rapide, de l'eau est éliminée et il se forme un éther composé. Nous avons vu, en nous occupant des alcools, qu'il reste toujours une partie de l'alcool et de l'acide à l'état de liberté, et qu'il s'établit entre l'alcool, l'acide, l'éther formé et l'eau éliminée un certain équilibre fixe, tant que les conditions de l'expérience ne changent pas.

8° Les chlorures et bromures, oxychlorure et oxybromure de phosphore agissent sur les acides de ce groupe et sur leurs sels. Le radical de l'acide passe à l'état de chlorure ou de bromure. Quant au phosphore, si l'on a opéré avec le trichlorure ou le tribromure il passe à l'état d'acide phosphoreux; si l'on a opéré avec le pentachlorure, le pentabromure, l'oxychlorure ou l'oxybromure, il passe à l'état d'acide phosphorique. Dans le cas où l'on se sert du perchlorure ou du perbromure, il se produit d'abord de l'oxychlorure ou de l'oxybromure qui se détruisent ensuite.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.Cl\end{matrix}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{3C^2H^3O.OH} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PO(OH)^3} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{3C^2H^3O.Cl}$$

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{3C^4H^7O.OH} + \underset{\text{Trichlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{PO^3H^3} + \underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{3C^4H^7O.Cl}$$

9° Ces chlorures de radicaux acides mis en contact avec l'eau se décomposent avec production d'acide chlorhydrique et de l'acide oxygéné dont ils renferment le radical.

$$\underset{\text{Chlorure de valéryle.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide valérique.}}{\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

10° Mis en présence des alcools, ces chlorures acides donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à un éther composé.

corps d'où le composé iodé dérive. Or, comme l'iode ne saurait donner naissance à un produit de subtitution sans donner lieu en même temps à une production d'acide iodhydrique, une seconde réaction inverse de la première s'accomplirait, et les choses retourneraient à leur premier état.

5° Lorsqu'on fait bouillir les acides chlorés ou bromés avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, le chlore et le brome se séparent en combinaison avec l'argent et chaque atome de ces métalloïdes est remplacé par le groupe OH. Les acides nouveaux qui se forment diffèrent des acides primitifs par un nombre d'atomes d'oxygène égal à celui des atomes de chlore ou de brome que renfermaient ces derniers.

Ex.	$2C^2H^5BrO^2$	+	Ag^2O	+	H^2O	=	$2AgBr$	+	$2C^2H^4O^3$
	Acide bromacétique.		Oxyde d'argent.		Eau.		Bromure d'argent.		Acide glycolique.
	$C^4H^6Br^2O^2$	+	Ag^2O	+	H^2O	=	$2AgBr$	+	$C^4H^8O^4$
	Acide bibromo-butyrique.		Oxyde d'argent.		Eau.		Bromure d'argent.		Acide bioxybutyrique.

On voit que l'acide glycolique $C^2H^4O^3$ diffère de l'acide acétique $C^2H^4O^2$ par O en plus, et que l'acide bioxybutyrique $C^4H^8O^4$ diffère de l'acide butyrique $C^4H^8O^2$ par O^2 en plus. Les acides bichloracétique et trichloracétique éprouvent des réactions analogues, seulement à la place des acides dioxy-acétique et trioxy-acétique on obtient des corps qui en diffèrent par une molécule d'eau. En effet, ces acides renfermeraient 2 ou 3 oxhydryles OH combinés au même atome de carbone, et nous avons vu que de telles combinaisons ne sont pas stables et se déshydratent facilement.

$CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	CHO	$C(OH)^3$	$CO.OH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acide dioxy-acétique inconnu.	Anhydride de l'acide dioxy-acétique. (Ac. glyoxylique.)	Acide trioxy-acétique inconnu.	Anhydride de l'acide trioxy-acétique. (Ac. oxalique.)

6° Les acides monochlorés ou monobromés soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque donnent naissance à du chlorure d'ammonium. Il se forme en même temps un composé amidé qui représente l'acide diatomique et monobasique correspondant, dont l'oxhydryle alcoolique se trouve remplacé par le reste AzH^2 (*amidogène*) de l'ammoniaque.

Ainsi l'acide monochloracétique donne l'acide glycolamidique

connu sous le nom de glycocolle; l'acide bromo-butyrique, l'acide oxybutyramidique, etc.

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^3(AzH^2)O^2}$$

7° Les alcools ne réagissent que très-lentement à froid sur les acides monatomiques; mais si on les chauffe avec ces corps la réaction est rapide, de l'eau est éliminée et il se forme un éther composé. Nous avons vu, en nous occupant des alcools, qu'il reste toujours une partie de l'alcool et de l'acide à l'état de liberté, et qu'il s'établit entre l'alcool, l'acide, l'éther formé et l'eau éliminée un certain équilibre fixe, tant que les conditions de l'expérience ne changent pas.

8° Les chlorures et bromures, oxychlorure et oxybromure de phosphore agissent sur les acides de ce groupe et sur leurs sels. Le radical de l'acide passe à l'état de chlorure ou de bromure. Quant au phosphore, si l'on a opéré avec le trichlorure ou le tribromure il passe à l'état d'acide phosphoreux; si l'on a opéré avec le pentachlorure, le pentabromure, l'oxychlorure ou l'oxybromure, il passe à l'état d'acide phosphorique. Dans le cas où l'on se sert du perchlorure ou du perbromure, il se produit d'abord de l'oxychlorure ou de l'oxybromure qui se détruisent ensuite.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.Cl \end{matrix}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{3C^2H^3O.OH} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{PO(OH)^3} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{3C^2H^3O.Cl}$$

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{3C^4H^7O.OH} + \underset{\text{Trichlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{PO^3H^3} + \underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{3C^4H^7O.Cl}$$

9° Ces chlorures de radicaux acides mis en contact avec l'eau se décomposent avec production d'acide chlorhydrique et de l'acide oxygéné dont ils renferment le radical.

$$\underset{\text{Chlorure de valéryle.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide valérique.}}{\left.\begin{matrix} C^5H^9O \\ H \end{matrix}\right\}O}$$

10° Mis en présence des alcools, ces chlorures acides donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à un éther composé.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de butyryle. — Alcool. — Butyrate d'éthyle. — Acide chlorhydrique.

11° Chauffés pendant plusieurs jours à 200°, dans des tubes scellés à la lampe, avec du perchlorure de phosphore, ces chlorures éprouvent une double décomposition : il se forme de l'oxychlorure de phosphore et l'atome d'oxygène du chlorure se trouve remplacé par deux atomes de chlore ; le composé ainsi produit renferme trois atomes de chlore et représente le dérivé trichloré de l'hydrocarbure fondamental de la série.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + PCl^5 = PCl^3O + C^4H^7Cl^3$$

Chlorure de butyryle. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Butane trichloré.

Le corps $C^4H^7Cl^3$ est isomérique et peut-être même identique avec le dérivé trichloré de l'hydrocarbure fondamental de la série butylique, C^4H^{10}.

12° Traités par l'hydrogène naissant développé au moyen de l'amalgame de sodium, les chlorures acides se convertissent en alcools primaires correspondants, en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}C^4H^9\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure de butyryle. — Hydrogène. — Alcool butylique normal. — Acide chlorhydrique.

13° Ces chlorures réagissent énergiquement sur le gaz ammoniac. Il se produit du chlorure d'ammonium et l'amide correspondant à l'acide dont le radical se trouvait contenu dans le chlorure employé.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^2H^3O.AzH^2$$

Chlorure d'acétyle. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Acétamide.

14° Ces chlorures acides distillés sur un sel de potassium de l'acide dont ils renferment le radical, donnent un chlorure métallique et un anhydride de cet acide.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorure d'acétyle. — Acétate de potassium. — Anhydride acétique. — Chlorure de potassium.

Distillés sur un sel de potassium d'un acide autre que celui dont ils renferment le radical, ils donnent naissance à un anhydride mixte qui contient les radicaux de deux acides différents.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Propionate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Anhydride acéto-propionique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^3H^5O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

On peut encore préparer ces anhydrides en chauffant pendant plusieurs jours à 165°, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de sulfure de carbone et du sel de plomb bien sec de l'acide dont on désire avoir l'anhydride.

$$2\left(\underset{\text{Acétate de plomb.}}{Pb''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.}\right) + \underset{\text{Sulfure de carbone.}}{CS^2} = \underset{\text{Sulfure de plomb.}}{2PbS} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + 2\underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Dans cette opération, il est indispensable d'ouvrir le tube chaque jour, afin de faire sortir l'anhydride carbonique et d'éviter une explosion.

15° Les anhydrides acides en présence d'un éther proprement dit, se transforment intégralement en éthers composés. En présence des alcools, ils donnent un mélange d'éther composé et d'acide normal.

$$\underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Oxyde d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$\underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

16° Soumis à l'action du gaz ammoniac, les anhydrides des acides monobasiques donnent un mélange d'amide et de sel ammoniacal.

$$\underset{\text{Anhydride butyrique.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Butyrate d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Butyramide.}}{C^4H^7O.AzH^2}$$

Lorsque l'anhydride employé est un anhydride mixte, un des deux radicaux passe entièrement à l'état d'amide et l'autre à l'état de sel ammoniacal.

17° Sous l'influence du chlore, les anhydrides des acides monobasiques se dédoublent ; un des deux radicaux passe à l'état de chlorure, et l'autre donne le dérivé monochloré de l'acide normal. La réaction se passe en deux phases ; dans la première il se forme un dérivé monochloré de l'anhydride et de l'acide chlorhydrique et dans la seconde l'acide chlorhydrique dédouble l'anhydride chloré, en chlorure acide et dérivé chloré de l'acide normal.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Anhydride acétique. — Chlore. — Anhydride acétique chloré. — Acide chlorhydrique.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Anhydride acétique chloré. — Acide chlorhydrique. — Chlorure d'acétyle. — Acide chloracétique.

18° L'hydrogène naissant produit un dédoublement analogue, seulement un des radicaux acides subit la réduction et l'alcool primaire correspondant prend naissance ; il est probable que la réaction se passe en deux phases ; dans la première, l'hydrogène dédouble la molécule de l'anhydride acide, comme l'acide chlorhydrique et fournit une aldéhyde (hydrure du radical acide) et de l'acide acétique ; et dans la seconde, l'aldéhyde fixe de l'hydrogène pour se convertir en alcool.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ C^3H^5O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Anhydride propionique. — Hydrogène. — Aldéhyde propionique. (Hydrure de propionyle). — Acide propionique.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^3H^7 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Aldéhyde propionique. — Hydrogène. — Alcool propylique primaire.

19° Avec l'eau, ces anhydrides font la double décomposition et fournissent deux molécules d'acide normal, par molécule d'anhydride.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O\right)$$

Anhydride acétique. — Eau. — Acide acétique.

20° Traités par l'anhydride hypochloreux, ces anhydrides donnent un oxyde mixte de chlore et du radical acide qu'ils renferment.

Ces corps sont isomères avec les acides monochlorés auxquels correspondent les anhydrides dont ils dérivent.

$$\underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Anhydride hypochloreux.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Oxyde de chlore et d'acétyle (acétate de chlore).}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}O\right)}$$

21° Les acides gras monobasiques se combinent avec une molécule d'eau et fournissent des hydrates, qui présentent un certain degré de stabilité. On peut les considérer comme des alcools triatomiques et les représenter par les formules

$$\underbrace{CH^2O^2 + H^2O = CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrate d'acide formique ou formyl-carbérine.}} \qquad \underbrace{C^2H^4O^2 + H^2O = CH^3-C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Hydrate d'acide acétique ou acétyl-carbérine.}}$$

22° Les acides monobasiques de la série $C^nH^{2n}O^2$ sont susceptibles de former des sels acides qui résultent de la juxtaposition d'une molécule d'acide et d'une molécule d'un sel neutre :

Ex. $$\underbrace{C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2}_{\text{Biacétate de potassium.}} = C^4H^7KO^4$$

Ces corps qu'on considère généralement comme des combinaisons moléculaires dans lesquelles l'acide joue le rôle de l'eau de cristallisation, peuvent cependant rentrer dans les combinaisons atomiques si l'on admet l'existence des carbérines de Grimaux.

Ce chimiste représente le biacétate de potassium, par exemple, par la formule

$$CH^3-C\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OH\\OK\end{matrix}\right.$$

c'est-à-dire il l'envisage comme la mono-acétine de l'acétyl-carbérine dans laquelle un atome de potassium a pris la place d'un atome d'hydrogène.

ACIDES APPARTENANT A LA SÉRIE $C^nH^{2n-2}O^2$.

Préparation. Les acides de cette série ont été préparés chacun par un procédé spécial ; l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^2$ a été extrait de l'huile par saponification ; l'acide pyrotérébique $C^6H^{10}O^2$ a été obtenu en chauffant l'acide térébique ; l'acide angélique $C^5H^8O^2$ se rencontre tout formé dans la racine d'angélique ; l'acide crotonique $C^4H^6O^2$ s'obtient dans plusieurs réactions : lorsqu'on fait réagir la potasse sur le cyanure d'allyle,

$$\underset{\text{Cyanure d'allyle.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5\\ CAz\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Crotonate de potassium.}}{C^4H^5KO^2};$$

dans l'oxydation de l'aldéhyde crotonique C^4H^6O à l'air ou sous l'influence de l'oxyde d'argent (*voy.* aldéhydes), dans la décomposition de l'acide β-oxybutyrique $C^4H^8O^3$ par la chaleur ; cet acide perd simplement une molécule d'eau et se convertit en acide crotonique. Enfin l'acide acrylique $C^3H^4O^2$ se produit dans l'oxydation de l'aldéhyde acrylique C^3H^4O par l'oxyde d'argent. Quant à cette aldéhyde, elle résulte de l'action des corps avides d'eau sur la glycérine. Ce même acide se forme encore lorsqu'on traite l'acide bibromo-propionique qui prend naissance dans l'oxydation du bibromure d'alcool allylique, par l'hydrogène naissant développé au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique ; l'hydrogène enlève simplement les deux atomes de brome.

$$\underset{\text{Acide bibromo-propionique.}}{CH^2Br - CHBr - CO^2H} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide acrylique.}}{CH^2 = CH - CO^2H} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

Enfin, on a obtenu un acide isomérique avec l'acide oléique, en soumettant l'acide bromo-stéarique à l'action de l'oxyde d'argent.

$$\underset{\text{Acide bromo-stéarique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^{18}H^{34}BrO\\ H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\ Ag\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\ Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide iso-oléique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^{18}H^{33}O\\ H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Jusque-là, rien de général. Mais, M. Franckland a découvert *une méthode* synthétique pour préparer les acides de la série

$C^nH^{2n-2}O$. Il est vrai que, par cette méthode, il obtient non les acides déjà connus, mais des isomères de ces derniers. Toutefois, cette synthèse a jeté un tel jour sur la constitution de tous ces acides que nous l'exposerons avec quelques détails.

Comme nous le verrons à l'occasion des acides diatomiques et monobasiques, M. Franckland a obtenu des acides qui résultent de la substitution, soit de deux atomes de méthyle, soit de deux atomes d'éthyle, soit d'un atome de méthyle et d'un atome d'éthyle à l'oxygène de l'acide oxalique.

$CO.OH$	$H^3C^2\ C^2H^5$	$H^3C\ C^2H^5$	$H^3C\ CH^3$
$\vert$	$\vee$	$\vee$	$\vee$
$CO.OH$	$C.OH$	$C.OH$	$C.OH$
	$\vert$	$\vert$	$\vert$
	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acide oxalique.	Acide diéthoxalique.	Acide étho-méthoxalique.	Acide diméthoxalique.

Les éthers de ces acides traités, soit par l'anhydride phosphorique, soit par le protochlorure de phosphore perdent chacun H^2O. Cette eau se forme aux dépens d'un des deux oxhydryles et d'un atome d'hydrogène pris à l'un des radicaux alcooliques. Ce dernier radical devient ainsi diatomique, et sature l'atomicité de carbone restée libre par l'élimination de OH.

$$3\left[\begin{array}{c} C^2H^5 \\ \vert \\ HO.C-C^2H^5 \\ \vert \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right] + P\left\{\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right. = PO'''\left\{\begin{array}{l} H \\ OH \\ OH \end{array}\right. + 3\left[\begin{array}{c} C^2H^5 \\ \vert \\ C=C^2H^{4''} \\ \vert \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right]$$

Diéthoxalate d'éthyle. — Protochlorure de phosphore. — Acide phosphoreux. — Éthylcrotonate d'éthyle.

$$+ 3\left(\left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\}\right)$$

Acide chlorhydrique.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ HO.C-C^2H^5 \\ \vert \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + P^2O^5 = \begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ C=C^2H^{4''} \\ \vert \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + 2\left(PO'''\left\{\begin{array}{l} O'' \\ OH \end{array}\right.\right)$$

Éthométhoxalate d'éthyle. — Anhydride phosphorique. — Méthyl-crotonate d'éthyle. — Acide métaphosphorique.

$$3\left[\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ HO.C-CH^3 \\ \vert \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right] + P\left\{\begin{array}{l} Cl \\ Cl \\ Cl \end{array}\right. = PO'''\left\{\begin{array}{l} H \\ OH \\ OH \end{array}\right. + 3\left[\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ C=CH^{2''} \\ \vert \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right]$$

Diméthoxalate d'éthyle. — Protochlorure de phosphore. — Acide phosphoreux. — Méthacrylate d'éthyle.

$$+ 3\left(\left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\}\right)$$

Acide chlorhydrique.

La série des acides $C^nH^{2n-2}O^2$, est désignée par le nom de série acrylique parce que l'acide acrylique en est le premier terme.

Propriétés. 1° Probablement les acides de cette série fixeraient directement deux atomes de brome, si on les traitait par ce métalloïde, et donneraient un acide bibromé de la série $C^nH^{2n}O^2$. On a constaté cette propriété pour les acides acrylique et crotonique.

$$\underset{\text{Acide crotonique.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide bibromobutyrique.}}{C^4H^6Br^2O^2}$$

2° Ces acides soumis à l'action de l'hydrogène naissant, développé au moyen de l'amalgame de sodium se transforment en acides de la série $C^nH^{2n}O^2$.

$$\underset{\text{Acide crotonique.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2}$$

3° Soumis à l'influence de la potasse en fusion, les acides de la série acrylique dégagent de l'hydrogène, et se transforment en sels potassiques de deux acides de la série $C^nH^{2n}O^2$.

$$\underset{\text{Acide oléique.}}{C^{18}H^{34}O^2} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Palmitate de potassium.}}{C^{16}H^{31}KO^2} + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Hydrogène}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

Constitution. Pour pouvoir déterminer la constitution de ces acides, il était important d'abord de savoir comment se fait leur dédoublement sous l'influence de la potasse.

Or, lorsqu'on considère l'acide acrylique, on s'aperçoit que cet acide, le premier de la série, n'a pas d'isomères possibles, du moins qu'on ne peut établir la formule d'un autre composé qui puisse être isolé. Sa formule doit être

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Elle s'accorde avec toutes les réactions de cet acide.

Pour son homologue l'acide crotonique la théorie fait prévoir *trois* acides isomériques, dont suivent les formules

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C - CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Nous savons qu'avec l'hydrate de potassium fondu, l'acide acrylique se convertit en formiate et acétate potassiques avec dégagement d'hydrogène. On peut concevoir cette réaction de deux manières différentes :

Ou bien la molécule de l'acide acrylique se scinde à l'endroit où il y a double liaison entre les atomes de carbone, le groupe CH^2 est remplacé par H^2, ce qui fournit l'acide acétique, tandis qu'en absorbant O^2, il se transforme lui-même en acide formique. Une telle réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide acrylique.}}{\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{array}{l} H^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Acide formique.}}{\begin{array}{l} CHO \\ \| \\ OH \end{array}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}\,(*)$$

Ou bien la scission a lieu à l'endroit de la molécule où il existe une liaison simple entre les atomes de carbone ; la réaction serait alors exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide acrylique.}}{\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.O \end{array}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{array}{l} H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Acide formique.}}{\begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

L'étude de l'acide méthylcrotonique dont le mode de production indique la constitution, a heureusement permis de décider laquelle de ces équations est la vraie.

En effet, si l'on suppose cet acide dédoublé, selon la première ou la deuxième de ces hypothèses, on trouverait que dans le

(*) Pour simplifier, nous avons supposé que l'hydratation se fait directement avec l'eau au lieu de se faire avec la potasse. La réaction est d'ailleurs la même dans les deux cas ; seulement avec la potasse, au lieu d'acides libres, il se produit des sels potassiques.

premier cas il devrait fournir une molécule d'acide acétique et une molécule d'acide propionique,

$$\underset{\text{Acide méthylcrotonique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C = CH - CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}} + \underset{\text{Acide propionique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}} + H^2,$$

tandis que dans le second cas il devrait fournir de l'acide formique et de l'acide butyrique, ou de l'acide formique et de l'acide isobutyrique.

L'expérience ayant démontré que c'est un mélange d'acide acétique et d'acide propionique qui prend naissance lorsqu'on traite l'acide méthylcrotonique par la potasse en fusion, on peut en déduire avec une extrême probabilité que le dédoublement se fait conformément à la première des deux hypothèses que nous avons émises, c'est-à-dire à l'endroit de la molécule où deux atomes de carbone voisins échangent deux atomicités l'un avec l'autre où, comme on dit, il existe une liaison double entre les atomes de carbone.

Cette réaction une fois connue peut servir à déterminer la constitution des acides de la série $C^nH^{2n-2}O^2$.

De fait, si nous prenons le premier homologue de l'acide acrylique l'acide $C^4H^6O^2$, nous lui trouvons trois formules possibles :

$$\underset{\text{I}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{array}} \qquad \underset{\text{II}}{\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}} \qquad \underset{\text{III}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C = CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}}$$

Le premier acide doit se dédoubler par la potasse en deux molécules d'acide acétique. Le second et le troisième doivent donner un mélange d'acides propionique et formique. Comme, en fait, l'acide crotonique donne seulement de l'acide acétique il doit répondre à la formule I ; l'acide méthacrylique le seul isomère de l'acide crotonique connu aujourd'hui, d'après sa manière de se dédoubler sous l'influence de la potasse, peut être exprimé par la *formule II ou III*, mais la synthèse de cet acide lui assigne

nettement la formule III ; il représente de l'acide acrylique, dont un atome d'hydrogène non typique aurait été remplacé par du méthyle. La formule II exprime donc la constitution du troisième isomère qui reste encore à découvrir.

Le second homologue de l'acide acrylique, l'acide $C^6H^8O^2$ peut exister sous huit modifications isomériques dont il est facile d'établir les formules de constitution. On n'en connaît que deux, l'acide angélique et l'acide méthylcrotonique.

A mesure qu'on s'élève dans la série des hydrocarbures, le nombre des acides $C^nH^{2n-2}O^2$, s'accroît donc beaucoup.

Les acides de cette série qui donnent de l'acide acétique par la fusion avec la potasse, qui contiennent par conséquent le groupement $\begin{matrix} \| \\ CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, pourront probablement être obtenus synthétiquement, par l'action des bromures alcooliques bromés (bibromure d'éthylidène, par exemple), sur l'éther disodacétique.

$$\begin{matrix} Na^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHBr^2 \end{matrix} = 2\left(\begin{matrix} Na \\ Br \end{matrix}\right) + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

Éther disodacétique.	Bromure d'éthylidène.	Bromure de sodium.	Éther crotonique.

Dans les méthodes de préparation que nous avons données jusqu'ici, on obtient quelquefois les acides à l'état de sel. Mais rien n'est facile comme d'avoir un acide libre lorsqu'on possède un de ses sels. Si l'acide est volatil, il suffit pour cela de distiller ce sel avec de l'acide sulfurique.

Si l'acide n'est pas volatil, on le transforme en sel de plomb, et l'on traite ce dernier par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'eau ; il se forme du sulfure de plomb que l'on sépare par le filtre, et l'acide devenu libre se dissout et s'obtient par l'évaporation de la liqueur. Quant à la préparation du sel de plomb, elle est des plus simples, les sels des acides fixes sont en effet presque tous insolubles. On les obtient par voie de double décomposition, en mêlant des dissolutions d'un sel soluble et d'acétate de plomb.

Acides monatomiques actuellement connus. — Ces acides sont :

1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^2$:

ACIDES NORMAUX

	Points d'ébullition.	Points de fusion.
Acide formique.	99°	+ 2°
$CH^2O^2 = H-CO.OH$		
Acide acétique.	118°	16°,7
$C^2H^4O^2 = CH^3-CO.OH$		
Acide propionique.	140°	»
$C^3H^6O^2 = CH^3-CH^2-CO.OH$		
Acide butyrique de fermentation.	162°	»
$C^4H^8O^2 = CH^3-CH^2-CH^2-CO.OH$		
Acide valérique normal.	185°	»
$C^5H^{10}O^2 = CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CO.OH$		
Acide caproïque normal.	204°	»
$C^6H^{12}O^2 = CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO.OH$		
Acide œnanthylique normal.	223°	— 9°
$C^7H^{14}O^2 = CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO.OH$		
Acide caprylique $C^8H^{16}O^2 = C^7H^{15}-CO.OH$	238°	+ 14°
Acide pélargonique $C^9H^{18}O^2 = C^8H^{17}-CO.OH$. . . .	260°	18°
Acide caprique (syn. rutique).	»	30°
$C^{10}H^{20}O^2 = C^9H^{19}-CO.OH$		
Acide laurique $C^{12}H^{24}O^2 = C^{11}H^{23}-CO.OH$.	»	43°,6
Acide myristique $C^{14}H^{28}O^2 = C^{13}H^{27}-CO.OH$ . . .	»	53°,8
Acide bénomargarique $C^{15}H^{30}O^2 = C^{14}H^{29}-CO.OH$. .	»	52°,5
Acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2 = C^{15}H^{31}-CO.OH$. . . .	»	62°
Acide margarique $C^{17}H^{34}O^2 = C^{16}H^{33}-CO.OH$. . . .	»	59°,9
Acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2 = C^{17}H^{35}-CO.OH$.	»	69°,2
Acide arachidique $C^{20}H^{40}O^2 = C^{19}H^{39}-CO.OH$ . . .	»	75°
Acide bénostéarique $C^{21}H^{42}O^2 = C^{20}H^{41}-CO.OH$. . .	»	76°
Acide hyénique $C^{25}H^{50}O^2 = C^{24}H^{49}-CO.OH$.	»	77°,5
Acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2 = C^{26}H^{53}-CO.OH$	»	78°
Acide mélissique $C^{30}H^{60}O^2 = C^{29}H^{59}-CO.OH$. . . .	»	89°

ACIDES NON NORMAUX

	Points d'ébullition.	Points de fusion.
Acide isobutyrique.	153°	»

$$C^4H^8O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CO.OH$$

Acide isovalérique.	175°	»

$$C^5H^{10}O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CO.OH$$

Acide pseudovalérique (triméthylacétique). . . .	163° + 30°	

$$C^5H^{10}O^2 = H^3C - \overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}} - CO.OH$$

Acide α-isocaproïque (diméthylbutyrique).	195°	»

$$C^6H^{12}O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CH^2 - CO.OH$$

Acide β-isocaproïque (diéthylacétique).	»	»

$$C^6H^{12}O^2 = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH - CO.OH$$

Acide γ-isocaproïque (isopropylpropionique). . .	»	»

$$C^6H^{12}O^2 = \overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{CO.OH}{|}}{C}} - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Acide iso-œnanthylique.	»	»

$$C^7H^{14}O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO.OH$$

Acide octylique	233° + 17°	

$$C^8H^{16}O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2..CO.OH$$

Acide nonylique.	253° + 12°	

$$C^9H^{18}O^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CO.OH$$

	Points d'ébullition.	Points de fusion.
Acide isocaprique de Borodine.	241°,5	»

$$C^{10}H^{20}O^2 = C^9H^{19} - CO.OH$$

2°) *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^2$;

Acide acrylique.	140°	»

$$C^3H^4O^2 = CH^2 = CH - CO.OH$$

Acide crotonique.	182°	72°

$$C^4H^6O^2 = CH^3 - CH = CH - CO.OH$$

Acide méthacrylique.	»	»

$$C^4H^6O^2 = \begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} > C - CO.OH$$

Acide angélique.	191°	45°

$$C^5H^8O^2 = C^3H^{6''} = CH - CO.OH$$

Acide méthylcrotonique.	»	62°

$$C^5H^8O^2 = \begin{matrix} CH^3 - CH \\ CH^3 \end{matrix} > C - CO.OH$$

Acide pyrotérébique.	210°	»

$$C^6H^{10}O^2 = C^4H^{8''} = CH - CO.OH$$

Acide hydrosorbique $C^6H^{10}O^2$.	204°	»
Acide éthylcrotonique.	»	39°,5

$$C^6H^{10}O^2 = \begin{matrix} CH^3 - CH \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix} > C - CO.OH$$

Acide moringique $C^{15}H^{28}O^2 = C^{14}H^{27} - CO.OH$ . . .	»	liquide
Acide cimicique $C^{15}H^{28}O^2 = C^{14}H^{27} - CO.OH$	»	46°
Acide physétoléique $C^{16}H^{30}O^2 = C^{15}H^{29} - CO.OH$. . .	»	30°
Acide hypogéique $C^{16}H^{30}O^2$.	»	35°
Acide gaïdique $C^{16}H^{30}O^2$.	»	39°
Acide oléique	»	14°

$$C^{18}H^{34}O^2 = C^{16}H^{32''} = CH - CO.OH$$

Acide élaïdique $C^{18}H^{34}O^2$.	»	44°
Acide dœglique $C^{19}H^{36}O^2 = C^{18}H^{35} - CO.OH$.	»	0°
Acide érucique $C^{22}H^{42}O^2 = C^{20}H^{40''} = CH - CO.OH$. .	»	35°
Acide brassique $C^{22}H^{42}O^2$.	»	32°,5
Acide brassidique $C^{22}H^{42}O^2$.	»	60°

	Points d'ébullition.	Points de fusion.
3°) *Acides de la série* $C^nH^{2n-4}O^2$:		
Acide sorbique $C^6H^8O^2 = C^5H^7 - CO.OH$.	»	134°,5
Acide parasorbique $C^6H^8O^2$.	221°	»
Acide linoléique $C^{16}H^{28}O^2 = C^{15}H^{27} - CO.OH$.	»	liquide
Acide palmitolique $C^{16}H^{28}O^2$.	»	42°
Acide stéarolique $C^{18}H^{32}O^2 = C^{17}H^{31} - CO.OH$. . . .	260°	48°
Acide bénoléique $C^{22}H^{40}O^2 = C^{21}H^{39} - CO.OH$. . . .	»	57°,5

Les acides monatomiques des séries inférieures $C^nH^{2n-6}O^2$, $C^nH^{2n-8}O^2$, $C^nH^{2n-10}O^2$, etc., font partie de la série aromatique ou sont des produits d'addition de cette série.

ÉTUDE DES ACIDES MONATOMIQUES LES PLUS CONNUS.

Acide formique $CH^2O^2 = H - CO.OH$. — Préparation. L'acide formique existe tout formé dans une sécrétion fournie par les fourmis rouges, et on peut le retirer en distillant les fourmis avec l'eau. Plusieurs procédés ont été mis en usage pour la préparation artificielle de l'acide formique. Cet acide se produit lorsqu'on oxyde les substances organiques, mais aujourd'hui on prépare ordinairement ce corps, en chauffant l'acide oxalique dans une cornue avec de la glycérine. La glycérine dédouble l'acide oxalique en acide formique et anhydride carbonique,

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2},$$

et il suffit d'ajouter de l'eau au résidu et de distiller pour obtenir de l'acide formique aqueux, tandis que la glycérine reste dans la cornue, et ne semble avoir pris aucune part à la réaction (Berthelot). Aussi pendant longtemps avait-on expliqué l'action de la glycérine par la force catalytique. C'est là une erreur, et une étude plus approfondie du phénomène, a montré qu'il se forme d'abord par l'action de l'acide oxalique sur la glycérine un éther oxalique de cet alcool qui se dédouble facilement en donnant de l'anhydride carbonique et un éther formique de la glycérine.

Finalement lorsqu'on ajoute de l'eau on saponifie cet éther, l'acide formique mis en liberté distille, tandis que la glycérine reste comme résidu.

L'acide formique qu'on prépare par cette méthode est très-aqueux, mais si, au lieu d'ajouter de l'eau à la glycérine saturée d'acide formique, on ajoute une nouvelle quantité d'acide oxalique cristallisé, qu'on chauffe jusqu'à ce que le dégagement de gaz soit devenu faible, qu'on fasse une nouvelle addition d'acide oxalique et qu'on répète plusieurs fois la même opération, il distille de l'acide formique de plus en plus concentré, jusqu'à ce qu'il ait atteint le chiffre de 56 p. 100 d'acide et 44 p. 100 d'eau (Lorin).

Pour avoir l'acide formique normal, CH^2O^2, entièrement privé d'eau, on sature l'acide formique faible par l'oxyde de plomb; on évapore à siccité et l'on dessèche bien le formiate ainsi obtenu.

En plaçant ce formiate dans un tube de verre que l'on chauffe au bain de sable et à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré sec, on donne naissance à du sulfure de plomb et à de l'acide formique pur, qui distille et que l'on peut recueillir dans un récipient refroidi.

$$\underset{\text{Formiate de plomb.}}{\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Sulfure de plomb.}}{\left.\begin{matrix}Pb''\\ S\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide formique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CHO\\ H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Au point de vue synthétique, nous devons citer le procédé de M. Berthelot, qui consiste à chauffer l'oxyde de carbone avec la potasse. Il se forme par l'union de ces corps, du formiate potassique, lequel, distillé avec l'acide sulfurique étendu, fournit l'acide formique dilué, dont on extrait l'acide pur, comme précédemment :

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO''} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}H\\ K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Formiate potassique.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O}$$

M. Kolbe a également obtenu le formiate de potassium, et par suite l'acide formique, en faisant passer un courant d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau sur du potassium.

$$\underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Potassium}}{\left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO''O} = \underset{\text{Bicarbonate de potassium.}}{CO''\left\{\begin{matrix}OK\\ OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Formiate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\ K\end{matrix}\right\}O}$$

Enfin, on obtient encore le formiate de potassium en chauffant

l'acide cyanhydrique avec une solution alcoolique de potasse en excès.

$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Formiate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Cette dernière réaction est tout à fait analogue à celle qui donne les homologues de l'acide formique, au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse. L'eau peut, en effet, être considérée comme le premier terme de la série des alcools $C^nH^{2n+2}O$, car en enlevant CH^2 à l'alcool méthylique CH^4O, il reste H^2O qui rentre dans la formule générale, si l'on fait dans cette dernière $n = 0$. Dès lors l'acide cyanhydrique est assimilable à un éther cyanhydrique et doit donner comme ces corps, sous l'influence des alcalis, l'acide qui correspond au premier homologue de l'eau, à l'alcool méthylique.

Propriétés. 1° L'acide formique constitue un liquide incolore, bouillant à 99°, qui se fige vers + 2° en grandes lames brillantes. Il possède une odeur très-forte, rappelant celle de l'acide chlorhydrique; il est très-corrosif et détermine sur la peau de fortes brûlures.

2° Les corps avides d'eau, comme l'acide sulfurique, décomposent l'acide formique avec dégagement d'oxyde de carbone.

$$\underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO}$$

3° Le chlore et le brome s'emparent de l'hydrogène de l'acide formique, mais ils ne se substituent pas à l'hydrogène enlevé, comme cela a lieu avec les homologues supérieurs de cet acide. La molécule est entièrement détruite et il se dégage un mélange de gaz chlorhydrique ou bromhydrique, et d'anhydride carbonique.

$$\underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique}}{2HCl} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

4° Les composés oxydants donnent lieu à une réaction semblable. Ils s'emparent de l'hydrogène de l'acide formique pour former de l'eau, et de l'anhydride carbonique se dégage. L'acide formique a même une tendance telle à éprouver cette décomposition qu'il se comporte comme un corps réducteur. Ainsi chauffé avec du nitrate de mercure ou d'argent, il réduit ces sels en en précipitant le métal.

5° Les formiates chauffés avec les bases fortes dégagent de l'hydrogène et se convertissent en oxalates.

$$\begin{matrix}CHO.O\\CHO.O\end{matrix}\Big\}Ba'' = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}CO.O\\|\\CO.O\end{matrix}\Big\}Ba''$$

Formiate de baryum. Hydrogène. Oxalate de baryum.

Si l'on chauffait trop fort, dans cette opération, l'oxalate lui-même se transformerait en carbonate, avec dégagement d'oxyde de carbone.

Comme l'acide oxalique peut être converti par l'action de l'hydrogène naissant en acide glycolique et que celui-ci peut aisément fournir l'acide acétique, la réaction des bases puissantes sur les formiates permet de passer de la série formique à la série acétique.

6° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange de formiate de calcium et du sel de calcium d'un autre acide gras, on obtient l'aldéhyde correspondant à cet acide.

$$\begin{matrix}(CHO)^2\\Ca''\end{matrix}\Big\}O^2 + \begin{matrix}(C^4H^7O)^2\\Ca''\end{matrix}\Big\}O^2 = 2\left(\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\Big\}O^2\right) + 2\left(\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\Big\}\right)$$

Formiate de calcium. Butyrate de calcium. Carbonate de calcium. Aldéhyde butyrique.

Acide acétique $\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix}$. — Préparation. 1° L'acide acétique étendu d'eau, constitue la partie essentielle du vinaigre : il y doit son origine à l'oxydation de l'alcool contenu dans le vin.

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix} + \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\} = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$$

Alcool. Oxygène. Acide acétique. Eau.

L'acide acétique se produit aussi en grande quantité dans la distillation sèche de plusieurs substances organiques, et notamment du bois. C'est même par ce procédé qu'on se procure la plus grande partie de cet acide que l'on emploie dans l'industrie.

Pour transformer l'alcool pur en acide acétique, il faut employer le noir de platine, mais quand l'alcool est étendu, il s'acétifie bien plus facilement. M. Pasteur a reconnu que contrairement à l'opinion généralement reçue, la transformation du vin en vinaigre n'est pas due seulement à l'action de l'air, en présence des corps

poreux, mais bien à l'influence d'un ferment particulier que l'on trouve dans tous les tonneaux où l'on produit du vinaigre, et qui a reçu depuis longtemps le nom de mère du vinaigre. A Orléans, où l'on prépare le vinaigre en grand, on fait couler le vin à travers des tonneaux remplis de copeaux de hêtre. Ces copeaux augmentent la surface du liquide alcoolique qu'on verse par-dessus et favorisent par suite l'oxydation. L'acétification toutefois n'a lieu que lorsque ces copeaux sont déjà recouverts de mère de vinaigre ; aussi lorsqu'on monte un appareil nouveau, faut-il avoir soin d'imbiber d'abord les copeaux avec le vinaigre d'un autre tonneau chargé de ferment.

Lorsqu'on distille le vinaigre, on débarrasse l'acide acétique des substances étrangères qu'il contenait en dissolution, mais on l'obtient très-étendu. Pour l'avoir au maximum de concentration, il faut saturer l'acide étendu par une base, la potasse ou la soude, évaporer à siccité, fondre l'acétate pour chasser entièrement les dernières traces d'humidité et le distiller ensuite avec de l'acide sulfurique. Pour débarrasser le liquide distillé des petites quantités d'acide sulfurique qu'il peut avoir entraîné, on l'agite avec de l'acétate de baryum bien sec, et l'on distille une derniére fois sur ce sel.

L'acide acétique ainsi préparé n'est pourtant pas encore tout à fait exempt d'eau ; pour l'obtenir tel, on doit le faire congeler au moyen d'un mélange réfrigérant, puis lui laisser reprendre l'état liquide, en l'abandonnant à la température ordinaire et rejeter hors du flacon les portions d'acide qui se liquéfient les premières. Après avoir subi deux ou trois fois cette opération, il est tout à fait pur.

Lorsqu'on veut retirer l'acide acétique du produit de la distillation du bois en vase clos, on opère de même. Seulement avant de décomposer l'acétate de sodium par l'acide sulfurique, on doit soumettre ce sel à une légère torréfaction qui ne l'altère pas et détruit les substances étrangères, puis le faire cristalliser.

M. Vœlckel a modifié comme il suit l'extraction de l'acide acétique des produits de la distillation du bois. Il sature ces produits par la chaux sans les rectifier. Certaines matières résineuses se séparent, tandis que d'autres restent en dissolution avec l'acétate de calcium qu'elles colorent en brun foncé. Il filtre la liqueur, la réduit à la moitié de son volume en l'évaporant dans une chaudière de fonte, et y ajoute alors assez d'acide chlorhydrique pour lui donner une *réaction acide* persistante ; 2 ou 3 kilogrammes d'acide

par 150 litres de vinaigre suffisent ordinairement. Les résines qui étaient en solution se séparent alors, et on les enlève à l'aide d'une écumoire. On continue d'ailleurs à faire bouillir pour chasser certaines matières volatiles, telles que la créosote, qui sont devenues libres en même temps que ces résines, et l'on dessèche complétement l'acétate de calcium, après quoi on le distille avec de l'acide chlorhydrique (90 à 95 parties d'acide chlorhydrique de 1,16 de densité pour 100 p. d'acétate de calcium). Pour éliminer l'acide chlorhydrique qui est entraîné pendant la distillation, on rectifie le produit sur du dichromate potassique. Cette opération a en outre l'avantage de détruire une matière étrangère qui communique une odeur particulière à l'acide acétique.

L'acide acétique ainsi obtenu, suffit pour les besoins des arts, mais il est loin d'être à son maximum de concentration. Si on veut l'avoir à cet état, il faut le transformer en sel de sodium et opérer ensuite comme nous l'avons dit plus haut,

Autrefois, on obtenait dans les pharmacies un acide très-concentré, en soumettant de l'acétate de cuivre à la distillation sèche (vinaigre radical). Du cuivre divisé reste dans la cornue lorsqu'on exécute cette opération. Toutefois, une partie de ce métal passe à l'état d'acétate au minimum qui cristallise dans le col de la cornue. Ce dernier entraîné en partie par l'acide qui distille, absorbe ensuite de l'oxygène, passe au maximum et colore cet acide en bleu. Il faut donc de toute nécessité rectifier une seconde fois l'acide acétique obtenu par ce procédé.

Outre la méthode ordinaire de préparation que nous venons de décrire et qui, seule jusqu'ici, est industrielle, il existe d'autres moyens tous synthétiques pour préparer l'acide acétique.

1° On prépare l'acétate de potassium, et par suite l'acide acétique en faisant bouillir du cyanure de méthyle avec une solution alcoolique de potasse, jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque ait cessé, et évaporant alors l'alcool.

$$\underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CAz \end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate potassique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az}$$

2° *On prépare* aussi l'acétate de potassium en faisant agir l'anhy*dride carbonique* sur le potassium-méthyle.

$$\underset{\text{Potassium-méthyle.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ K \end{matrix}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO.O} = \underset{\text{Acétate potassique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}}$$

3° M. Melsens a obtenu l'acide acétique en soumettant l'acide trichloracétique à l'action de l'hydrogène naissant, dégagé au moyen de l'eau et de l'amalgame de sodium.

$$\underset{\text{Acide trichloracétique.}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Cette préparation est synthétique, attendu que dès 1845, M. Kolbe réussit à préparer l'acide trichloracétique, en faisant agir simultanément l'eau et le chlore sur le chlorure de carbone C^2Cl^4 (éthylène perchloré). Cette dernière réaction s'accomplit en deux phases; dans la première, le chlorure C^2Cl^4 absorbe Cl^2 et passe à l'état d'hexachlorure dicarbonique C^2Cl^6 (éthane perchloré); dans la seconde, ce dernier corps se transforme en acides chlorhydrique et trichloracétique,

$$\underset{\text{Éthylène perchloré.}}{\begin{matrix} CCl^2 \\ \| \\ CCl^2 \end{matrix}} + \underset{\text{Chlore.}}{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Éthane perchloré.}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CCl^3 \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Éthane perchloré.}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CCl^3 \end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide trichloracétique.}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

L'éthylène perchloré C^2Cl^4 se produit d'ailleurs lorsqu'on fait passer le tétrachlorure de carbone CCl^4 à travers un tube chauffé au rouge, et ce dernier prend naissance dans la réaction du chlore sec sur le sulfure de carbone.

$$\underset{\text{Sulfure de carbone.}}{CS^2} + \underset{\text{Chlore.}}{4\left(\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Tétrachlorure de carbone.}}{CCl^4} + \underset{\text{Chlorure de soufre.}}{2\left(\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}S\right)}$$

Propriétés. L'acide acétique à son maximum de concentration cristallise à + 17° en tables transparentes d'un grand éclat, mais il suffit d'une petite quantité d'eau pour lui faire perdre cette pro-

priété ; au-dessus de 17°, il constitue un liquide incolore et limpide d'une densité de 1,064 et d'une forte odeur de vinaigre. Sa saveur est fort acide, et il est assez corrosif pour déterminer une vésication, lorsqu'on l'applique sur la peau.

Il bout à 118°, sa densité de vapeur prise entre 219° et 231°, a été trouvée par M. Cahours, égale à 2,12-2,17, mais à une température plus basse, cette densité est plus forte ; elle diminue graduellement à mesure que l'on se rapproche de 219° où elle prend une valeur constante.

L'acide acétique attire l'humidité de l'air, et se mêle en toutes proportions avec l'eau et l'alcool ; lorsqu'on y ajoute de l'eau, sa densité augmente d'abord, puis diminue si l'on continue à l'étendre. Son maximum de densité est 1,073, et correspond à l'hydrate $C^2H^4O^2 + H^2O$. Cet hydrate représente l'acétyl-carbérine $CH^3-C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ (t. II, p. 136).

La vapeur d'acide acétique est inflammable et brûle avec une belle flamme bleue.

Cet acide dissout le camphre, les résines, la fibrine, l'albumine coagulée et plusieurs autres substances. Le phosphore y est un peu soluble. L'acide azotique ne l'attaque pas.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique concentré, ce mélange noircit et il se dégage de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. Lorsqu'au lieu d'acide sulfurique concentré ordinaire, on emploie pour cette opération de l'acide disulfurique (acide de Nordhausen), le mélange s'échauffe, et si l'on élève davantage la température, il se dégage de l'anhydride carbonique presque exempt d'anhydride sulfureux. Enfin, lorsqu'on projette de l'anhydride sulfurique dans de l'acide acétique cristallisable, et qu'on chauffe pendant quelque temps le mélange à 75°, on obtient de l'acide sulfacétique.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^{2\prime\prime}O} = \underset{\text{Acide sulfacétique.}}{\begin{matrix}CH^2-SO^2-OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

On isole cet acide en étendant d'eau la liqueur, la saturant par du carbonate de plomb, et filtrant. L'excès d'anhydride sulfurique *passe à l'état* d'acide sulfurique et se précipite ensuite sous la

forme de sulfate de plomb, tandis que le sulfacétate de plomb reste en dissolution. On peut le faire cristalliser ou s'en servir pour préparer l'acide sulfacétique en le soumettant à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré : il se forme du sulfure de plomb et l'acide sulfacétique est mis en liberté.

Le persulfure de phosphore transforme l'acide acétique en acide thiacétique.

$$5\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + P^2S^5 = 5\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}S\right) + P^2O^5$$

Acide acétique. — Persulfure de phosphore. — Acide thiacétique. — Anhydride phosphorique.

Le chlore se substitue à un, deux ou trois atomes de l'hydrogène de l'acide acétique. Pour que cette substitution se fasse facilement, il faut opérer au soleil. Le brome se comporte comme le chlore, mais seulement lorsqu'on le chauffe à une température élevée avec l'acide acétique, dans des tubes scellés à la lampe.

CH^3	CH^2Cl	$CHBr^2$	CCl^3
|	|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acide acétique.	Acide chloracétique.	Acide dibromacétique.	Acide trichloracétique.

L'acide acétique conduit mal le courant galvanique, mais l'acétate de potassium est décomposé par ce courant avec formation de diméthyle (éthane).

$$2\left(\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OK\end{matrix}\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\} + CO^2 + \begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2$$

Acétate potassique. — Eau. — Diméthyle. — Hydrogène. — Anhydride carbonique. — Carbonate potassique.

Lorsqu'on distille de l'acétate de potassium avec de l'anhydride arsénieux, il passe une huile fétide et très-inflammable. Cette huile, connue sous le nom de liqueur fumante de Cadet, est principalement composée d'arséniure de méthyle $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\Big\}As\right)^2$ (p. 226.)

Le perchlorure, le protochlorure et l'oxychlorure de phosphore, convertissent l'acide acétique en chlorure d'acétyle volatil à 55°.

$$PCl^5 + 4\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 4\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\} + PO'''\Big\}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$$

Perchlorure de phosphore. — Acide acétique. — Chlorure d'acétyle. — Acide chlorhydrique. — Acide phosphorique.

Le chlorure d'acétyle distillé sur de l'acétate de potassium, se transforme en acide acétique anhydre volatil à 137°,5.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'acétyle. — Acétate de potassium. — Chlorure de potassium. — Anhydride acétique.

Lorsqu'on chauffe l'acide acétique avec les divers alcools dans des tubes scellés à la lampe, il les éthérifie ; on peut obtenir de cette manière l'acétate d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acide acétique. — Alcool. — Acétate d'éthyle. — Eau.

L'acétate d'éthyle a une odeur éthérée, il est peu soluble dans l'eau. Le brome le dédouble avec formation d'acide bromacétique et de bromure d'éthyle (Crafts).

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^2BrO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Br\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$$

Acétate d'éthyle. — Brome. — Acide bromacétique. — Bromure d'éthyle.

Traité par le sodium, le même éther échange un ou deux atomes d'hydrogène contre du sodium. Les produits sodés ainsi formés font la double décomposition avec les iodures d'éthyle et de méthyle, et donnent des homologues de l'acétate d'éthyle (Frankland, p. 249).

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OC^2H^3\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}Na\,Na\\\vee\\CH\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Acétate d'éthyle. — Sodium. — Éther disodacétique. — Hydrogène.

$$\begin{matrix}Na\,Na\\\vee\\CH\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}H^3C\,CH^3\\\vee\\CH\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}$$

Éther disodacétique. — Iodure de méthyle. — Iodure de sodium. — Isobutyrate (diméthyl-acétate) d'éthyle

Les composés obtenus avec l'éther monosodacétique dérivent des acides monatomiques normaux, tandis que le disodacétate d'éthyle fournit des éthers d'acides non normaux.

L'acide acétique est un acide puissant qui forme des sels bien définis, résultant, avec les métaux monatomiques, de la substitu-

tion d'un atome de métal à un atome d'hydrogène. Plusieurs de ces sels se combinent avec une molécule d'acide acétique libre et forment ce qu'on appelle les biacétates :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\M'\end{matrix}\right\}O,\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Nous avons déjà vu (p. 257) comment on peut établir une formule de constitution de ces sels en considérant l'acide acétique comme le premier anhydride d'une glycérine.

Les acétates solubles prennent une couleur rouge foncé lorsqu'on ajoute un peu de chlorure ferrique à la solution ; à chaud, la solution se décolore et laisse déposer de l'hydrate ferrique. La coloration rouge due à la formation de l'acétate ferrique disparaît aussi sous l'influence des corps réducteurs qui ramènent l'acétate ferrique à l'état d'acétate ferreux.

Chauffés avec un excès d'alcali, les acétates donnent du méthane.

Distillés avec l'acide sulfurique, ils donnent de l'acide acétique, que l'on peut reconnaître à la propriété qu'il a de former un sous-sel de plomb, qui bleuit le tournesol, lorsqu'on le laisse digérer avec de la litharge.

Acide butyrique normal $\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O = CH^3-CH^2-CH^2-CO.OH.$ — Cet acide correspond à l'alcool butylique primaire normal. Préparation. 1° L'acide butyrique se rencontre tout formé dans les tiges ou les fruits de certains végétaux, tel que le tamarinier, d'où on peut l'extraire en distillant ces parties végétales avec de l'acide sulfurique étendu. On ne peut toutefois pas obtenir de grandes quantités d'acide butyrique par ce procédé.

2° Il existe dans le beurre un corps gras neutre, la tributyrine de la glycérine ordinaire, qui se résout en un butyrate alcalin et en glycérine lorsqu'on le saponifie par la potasse ou la soude.

$$\underset{\text{Tributyrine de la glycérine ordinaire.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{5\prime\prime\prime}\\(C^4H^7O)^3\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Butyrate potassique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\K\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Glycérine.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{5\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3}$$

C'est de ce composé que M. Chevreul l'a extrait pour la première fois. Toutefois, la butyrine est mêlée à une foule d'autres corps gras neutres qu'on en sépare difficilement, et dont plusieurs fournissent par la distillation des acides volatils homologues de l'acide butyrique (acides caproïque, caprylique, caprique). Il en résulte que

l'acide butyrique préparé au moyen du beurre est fort difficile à purifier. Comme d'ailleurs, le rendement est faible, ce procédé n'est jamais employé.

3° L'acide butyrique se produit dans une fermentation particulière des diverses espèces de sucres, de l'amidon et d'autres matières analogues. Lorsqu'on abandonne ces matières en présence de la caséine ou de ses congénères à une température de 30° environ, il s'y développe d'abord un mycoderme qui agit comme ferment, et les transforme en acide lactique ; puis un animalcule infusoire, agissant aussi comme ferment, se développe à son tour et sous son influence l'acide lactique se convertit en acide butyrique, anhydride carbonique et hydrogène.

L'équation suivante rend compte d'une telle transformation :

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{2C^3H^6O^3} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2H^2}$$

Toutefois, comme il s'agit ici non d'une simple réaction chimique, mais d'une action vitale, il est infiniment probable que les phénomènes sont plus compliqués, et que cette équation n'est exacte qu'en apparence.

Voici comment on opère pour préparer l'acide butyrique au moyen de la fermentation.

On fait dissoudre trois kilogrammes de sucre de canne, et quinze grammes d'acide tartrique dans quinze kilogrammes d'eau bouillante, on abandonne pendant quelques jours, puis on ajoute au mélange soixante grammes de vieux fromage pourri, délayé dans quatre kilogrammes de lait caillé et écrémé, ainsi qu'un demi-kilogramme de craie lavée. Le mélange abandonné à une température de 30° ou 35°, et remué plusieurs fois par jour, se trouve pris au bout d'une dizaine de jours en une bouillie épaisse de lactate de calcium. Après quelques jours la masse redevient plus fluide, et des bulles de gaz commencent à s'y développer. Lorsque tout dégagement de gaz a cessé, ce qui n'a guère lieu qu'après cinq ou six semaines, la fermentation est terminée. On ajoute alors au liquide une solution de quatre kilogrammes de carbonate de sodium cristallisé, et l'on filtre sur une toile pour séparer le carbonate de calcium qu'on lave aussi bien que possible.

Le liquide filtré est réduit par l'ébullition à cinq kilogrammes, puis additionné de $2^{kil},750^{gr}$ d'acide sulfurique ; la plus grande

quantité de l'acide butyrique se sépare alors sous la forme d'une huile qui vient nager à la surface du liquide, et qu'on décante au moyen d'un entonnoir à robinet. Le liquide aqueux est ensuite distillé. Le produit de la distillation saturé par du carbonate sodique, convenablement évaporé et traité par l'acide sulfurique, donne une nouvelle quantité d'acide butyrique qu'on ajoute à la première.

On distille enfin l'acide butyrique ainsi obtenu après y avoir ajouté soixante grammes d'acide sulfurique par kilogramme. Cet acide a pour effet de transformer en bisulfate le sulfate neutre de sodium dont l'acide butyrique est souillé, et qui, sans cela, occasionnerait des soubresauts pendant la distillation. On met de côté les premières portions qui distillent et qui sont hydratées. On change de récipient lorsque la température a atteint 162°. Ce qui passe alors est de l'acide butyrique pur.

M. Schubert a proposé de remplacer dans cette opération le fromage par la viande, et le sucre par l'empois d'amidon (1 partie de viande pour 4 d'amidon); la fermentation serait alors achevée selon lui en cinq ou six jours. Selon M. Nicklès, ce procédé fort économique aurait en outre l'avantage de réussir en petit.

4° Lorsqu'on fait agir l'iodure d'éthyle sur le dérivé monosodé de l'acétate d'éthyle, on obtient l'éther butyrique.

$$\begin{array}{l} Na \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + C^2H^5I = \begin{array}{l} C^2H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + NaI$$

Ether monosodacétique.	Iodure d'éthyle.	Ethylacétate ou butyrate d'éthyle.	Iodure de sodium.

On peut aussi obtenir l'acide butyrique par le cinquième et le sixième procédé de préparation générale que nous avons exposés aux généralités sur les acides monatomiques (p. 248).

Propriétés. L'acide butyrique pur est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur intermédiaire entre celle du beurre fort et celle de l'acide acétique et d'une saveur acide et brûlante.

La densité de l'acide butyrique à son maximum de concentration est de 0,9886 à 0°, de 0,9739 à 15° et de 0,9675 à 25°; la densité d'un mélange de deux parties de cet acide et d'une partie d'eau est égale à 1,00287.

L'acide butyrique est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Il bout à 162°, sa densité de vapeur a été trouvée

égale à 3,7 à la température de 261°. De même que pour l'acide acétique, ce nombre ne devient constant qu'à une température assez éloignée du point d'ébullition. L'acide butyrique ne se solifie pas à — 20°, mais il cristallise en larges lames dans un mélange d'anhydrique carbonique solide et d'éther.

La vapeur d'acide butyrique est inflammable et brûle avec une flamme bleue.

L'acide butyrique n'est point altéré à la température ordinaire par l'acide sulfurique, il ne se décompose même que partiellement lorsqu'on chauffe un tel mélange.

L'acide azotique n'attaque pas l'acide butyrique à froid, mais par une ébullition prolongée, il le transforme en acide succinique.

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{3O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$

Sous l'influence du chlore sec, l'acide butyrique se convertit au soleil en acide bichloro-butyrique d'abord et en acide quadrichlorobutyrique ensuite.

Le brome n'agit pas à froid sur l'acide butyrique, mais si l'on enferme le mélange de ces deux substances dans des tubes scellés à la lampe, et qu'on le chauffe à une température comprise entre 150° et 200°, il se forme de l'acide bromhydrique, et selon la quantité de brome, des acides mono-bromo ou bibromo-butyrique. Ce dernier est cristallisable. Il arrive souvent dans cette opération que du charbon se dépose, et qu'une portion d'acide entièrement décomposée cède son oxygène à une autre partie du même corps laquelle se convertit en acide succinique.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide butyrique en chlorure de butyryle.

$$\underset{\text{Acide butyrique.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Ce chlorure bout à 95°. Il se décompose au contact de l'eau en fournissant de l'acide butyrique et de l'acide chlorhydrique; distillé sur du butyrate sodique sec, il donne du chlorure de sodium et de l'anhydride butyrique volatil à 190°. Lorsqu'on traite le chlorure ou l'anhydride butyrique par l'hydrogène naissant, il se forme de l'alcool butylique normal (p. 106).

Monobasique et monatomique, l'acide butyrique échange un atome d'hydrogène contre un atome d'un métal ou contre un radical d'alcool monatomique, et forme ainsi des sels neutres ou des éthers.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O' \\ M'\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C^4H^7O' \\ R'\end{matrix}\right\}O$$

Butyrate neutre. — Éther butyrique neutre.

Les butyrates secs sont sans odeur ; mais lorsqu'ils sont humides, ils présentent l'odeur du beurre rance. Ils sont ordinairement solubles dans l'eau et cristallisables; jetés sur l'eau, ils présentent souvent des mouvements giratoires. Le butyrate de calcium se distingue par cette propriété qu'il est beaucoup moins soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Le butyrate de calcium donne de la butyrone $C^7H^{14}O = \left.\begin{matrix}C^3H^7 \\ C^3H^7\end{matrix}\right\} CO''$, lorsqu'on le soumet à la distillation sèche ; il se produit en outre, dans ce cas, des acétones inférieures de la même série.

Acide isobutyrique $\left.\begin{matrix}C^4H^7O \\ H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CO.OH$. Il correspond à l'alcool butylique primaire, non normal ou alcool de fermentation. Il se rencontre tout formé dans le fruit du caroubier (*Cératonia siliqua*). On l'obtient artificiellement :

1° Par oxydation de l'alcool butylique de fermentation au moyen d'un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique dilué.

$$\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH^2.OH + \left.\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CO.OH$$

Alcool butylique de fermentation. — Oxygène. — Eau. — Acide isobutyrique.

2° En décomposant le cyanure d'isopropyle par la potasse.

$$\begin{matrix}CH^3 \\ | \\ CH-CAz \\ | \\ CH^3\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O\right) = Az\left\{\begin{matrix}H \\ H \\ H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CH^3 \\ | \\ CH-CO.OH \\ | \\ CH^3\end{matrix}$$

Cyanure d'isopropyle. — Eau. — Ammoniaque. — Acide isobutyrique.

3° On a obtenu l'éther correspondant en faisant agir l'iodure de méthyle sur l'éther disodacétique (t. II, p. 249).

L'acide isobutyrique forme un liquide incolore très-mobile qui bout à 153° et qui possède une odeur rappelant l'acide butyrique, cependant beaucoup moins désagréable.

Il se distingue de son isomère, l'acide butyrique, par son point d'ébullition, situé plus bas, et par les propriétés de son sel de calcium qui est plus soluble à chaud qu'à froid. L'isomérie des deux acides se poursuit dans tous leurs dérivés.

Acide valérique normal

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\end{matrix}\right\}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO.OH.$$

Cet acide correspond à l'alcool amylique primaire et normal.

On ne l'a obtenu que par voie de synthèse :

1° En traitant le cyanure de butyle normal par la potasse ;

2° En chauffant un mélange d'iodure d'éthyle et d'acide β-iodopropionique avec de l'argent finement divisé.

$$\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2I\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide β-iodopropionique. — Iodure d'éthyle. — Argent. — Iodure d'argent. — Acide valérique normal.

L'acide valérique normal se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant à 185° ; son odeur se rapproche de celle de l'acide butyrique.

Acide valérique $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH - CH^2 - CO.OH$. Il correspond à l'alcool amylique primaire non normal (alcool de fermentation). — Préparation. Cet acide a été retiré pour la première fois de l'huile de marsouin qui en renferme les éléments à l'état de corps gras neutre ; plus tard, on l'a extrait de la racine de valériane. Aujourd'hui on le prépare presque exclusivement en oxydant l'alcool amylique, d'où il dérive par la substitution de O à H^2.

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH.CH^2.CH^2OH + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH.CH^2.CO.OH$$

Alcool amylique. — Oxygène. — Eau. — Acide valérique.

Voici comment on opère :

On dissout l'alcool amylique dans de l'acide sulfurique concentré ; on fait tomber peu à peu la liqueur dans une solution aqueuse de dichromate de potassium, et l'on distille lorsque la réaction s'est calmée. Il passe une solution aqueuse d'acide valérique recouverte d'une couche huileuse formée par un mélange d'aldéhyde valérique et de valérate d'amyle. On décante cette couche, on sature la liqueur acide par un carbonate alcalin et l'on évapore à siccité. Le valérate alcalin est ensuite distillé avec de l'acide sulfurique étendu, et le produit est soumis à la distillation fractionnée et débarrassé, par ce moyen, de l'eau qu'il renferme.

On l'a obtenu synthétiquement en décomposant par la potasse, le cyanure de butyle correspondant à l'alcool de fermentation et en faisant agir l'iodure d'isopropyle sur l'éther monosodacétique.

$$\begin{array}{c} Na \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} = \left.\begin{array}{c} Na \\ I \end{array}\right\} + \begin{array}{c} H^3C-CH-CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Ether monosodacétique. — Iodure d'isopropyle. — Iodure de sodium. — Ether valérique.

Propriétés. L'acide valérique est un liquide mobile, incolore, d'une saveur acide et piquante, d'une odeur persistante et forte qui rappelle la valériane ; il bout sans altération à 175° et ne se solidifie pas à —15°. Sa densité est de 0,937 à 16°, sa densité de vapeur = 3,67. Il produit une tache blanche sur la langue.

Les vapeurs d'acide valérique brûlent avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'on décompose un valérate dissous dans l'eau, au moyen d'un acide minéral, l'acide valérique se sépare sous la forme d'un hydrate huileux $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, qui bout plus bas que l'acide exempt d'eau, perd son eau par la chaleur, et dont la densité est de 0,950 (plus élevée que celle de l'acide sec).

L'acide valérique se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, mais l'eau n'en dissout qu'un trentième de son poids à 12°. Aussi une solution alcoolique d'acide valérique se trouble-t-elle par l'addition de très-peu d'eau, et s'éclaircit-elle de nouveau par l'addition d'une quantité d'eau plus considérable.

Le camphre et quelques résines se dissolvent dans l'acide valérique. Le soufre y est insoluble.

L'acide sulfurique charbonne à chaud l'acide valérique en déga-

geant de l'anhydride sulfureux. L'acide azotique concentré finit par le convertir en acide nitro-valérique :

$$\underset{\text{Acide valérique.}}{C^5H^{10}O^2} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^5} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide nitro-valérique.}}{C^5H^9(AzO^2)O^2}$$

Distillé avec un excès de baryte, l'acide valérique donne des produits gazeux, parmi lesquels on rencontre des hydrocarbures de la série de l'éthylène (C^nH^{2n}), de l'hydrogène et peut-être du méthane.

Le chlore transforme l'acide valérique en produits de substitution. Le brome ne l'attaque pas à froid ; à 100° et au-dessus, il le transforme en acide bromovalérique.

L'acide valérique conduit mal le courant galvanique, mais le valérate potassique en solution aqueuse soumis à l'influence de ce courant, laisse dégager de l'hydrogène, du gaz carbonique et du butylène C^4H^8, il se produit en même temps du dibutyle liquide (octane) C^8H^{18} qui vient nager à la surface de la liqueur.

L'acide valérique forme des sels définis qui proviennent de la substitution d'un métal à l'hydrogène typique qu'il contient. Ces sels répondent à la formule générale $\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\M'\end{matrix}\right\}O$.

Sous l'influence de l'oxychlorure de phosphore, le valérate de potassium bien sec se transforme en chlorure de valéryle bouillant à 117°; ce chlorure, traité par une nouvelle quantité de valérate de potassium fournit de l'anhydride valérique volatil à 215°.

Les valérates sont sans odeur lorsqu'ils sont secs ; lorsqu'ils sont humides, au contraire, ils exhalent une forte odeur d'acide valérique. Ils jouissent de la propriété de tournoyer à la surface de l'eau et plusieurs d'entre eux, notamment les valérates alcalins, ont une saveur sucrée.

ACIDES DIATOMIQUES

Les acides diatomiques dérivent des glycols par oxydation ; si nous remplaçons dans l'un des groupes $CH^2.OH$ d'un glycol primaire, H^2 par O, nous obtenons un corps qui est un acide, car *il renferme* un groupe carboxyle CO.OH, caractéristique de la *fonction d'acide*. Mais ce composé contient en même temps en-

core un groupe $CH^2.OH$, qui caractérise la fonction d'alcool primaire, et il appartient, pour ainsi dire, à deux fonctions, participant des propriétés de l'une et de l'autre : c'est un alcool-acide ou comme on dit un acide *diatomique monobasique.*

Si, au contraire, nous effectuons la substitution de O à H^2 dans les deux groupes $CH^2.OH$, c'est-à-dire si nous substituons O^2 à H^4 dans un glycol primaire, nous arrivons à un composé qui contient deux fois le groupe carboxyle CO.OH : c'est un corps deux fois acide, un acide *diatomique bibasique.* Les formules suivantes exprimeront mieux notre pensée :

$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
|	|	|
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$
Glycol éthylénique.	1er acide diatomique-monobasique. (Acide glycolique).	2me acide diatomique-bibasique. (Acide oxalique).
$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$
Glycol propylénique normal.	Diatomique-monobasique. (Acide lactique normal).	Diatomique-bibasique. (Acide malonique).

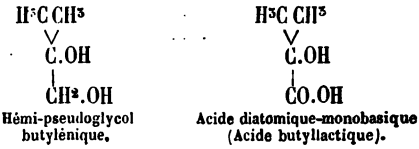
Les glycols secondaires et tertiaires ne pourront fournir par l'oxydation des acides contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux.

Les hémi-isoglycols (*voy.* t. II, p. 122) contenant un groupe d'alcool primaire $CH^2.OH$ pourront donner le premier acide (diatomique monobasique), qui sera moitié acide et moitié alcool secondaire ; mais si l'oxydation est poussée plus loin, ces acides se comporteront comme des alcools secondaires, c'est-à-dire ils fourniront d'abord un composé moitié acide, moitié acétone et se dédoubleront ensuite en composés plus simples. Les formules suivantes rendent très-clairement compte de ces réactions :

CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	CO
|	|	|
$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Hémi-isoglycol propylénique.	Acide diatomique-monobasique. (Acide lactique ordinaire).	Acide-acétone. (Acide pyruvique).

Enfin, les hémi-pseudoglycols donneront un acide diatomique

monobasique, moitié acide et moitié alcool tertiaire, qui par l'oxydation ultérieure se scindera immédiatement en molécules plus simples.



Hémi-pseudoglycol butylénique. — Acide diatomique-monobasique (Acide butyllactique).

Les acides diatomiques-monobasiques saturés possèdent la formule générale $C^nH^{2n}O^3$, ils contiennent donc tous 3 atomes d'oxygène, et la composition des acides diatomiques-bibasiques peut être exprimée par la formule générale $C^nH^{2n-2}O^4$; ils renferment donc tous 4 atomes d'oxygène.

ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES

Les seuls acides bien étudiés de cette classe sont ceux qui correspondent à la série saturée $C^nH^{2n}O^3$.

Préparation. — *Premier procédé.* On oxyde les glycols correspondants, au moyen du noir de platine, en prenant les précautions nécessaires pour que l'oxydation marche avec lenteur.

$$\underset{\text{Propylglycol.}}{CH^3.CHOH.CH^2OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide lactique ordinaire.}}{CH^3.CHOH.CO.OH.}$$

Deuxième procédé. On obtient encore ces acides en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monatomiques de la même série.

$$\underset{\text{Acide bromobutyrique.}}{2C^4H^7BrO^2} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide α-oxybutyrique.}}{2C^4H^8O^3}$$

On peut, dans cette réaction, remplacer l'oxyde d'argent par la potasse caustique.

Troisième procédé. On prépare ces acides en soumettant à l'action de l'acide azoteux les acides monatomiques amidés, telles que le glycocolle et les corps analogues, obtenus, par l'action de

l'ammoniaque sur les dérivés monobromés des acides monatomiques ; il se produit en même temps de l'eau et de l'azote.

$$\begin{array}{l} CH^2{:}AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} AzO \\ H \end{array}\right\}O = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{l} Az \\ Az \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O$$

Glycocolle. — Acide azoteux. — Acide glycolique. — Azote. — Eau.

Cette réaction est tout à fait analogue à la transformation des amines en alcools (t. II, p. 113).

Quatrième procédé. La monochlorhydrine d'un glycol, chauffée avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, donne du chlorure de potassium et une cyanhydrine. Cette cyanhydrine, bouillie avec une solution alcoolique de potasse, produit un dégagement d'ammoniaque et il reste en dissolution le sel de potassium d'un acide qui correspond au glycol supérieur d'un degré à celui d'où l'on est parti. Ainsi, en partant de la chlorhydrine du glycol $C^2H^6O^2$, on obtient l'acide lactique normal $C^3H^6O^3$, correspondant au propylglycol normal $C^3H^8O^2$.

1° $$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{array} + \left.\begin{array}{l} K \\ CAz \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.CAz \end{array} + \left.\begin{array}{l} K \\ Cl \end{array}\right\}$$

Chlorhydrine du glycol. — Cyanure potassique. — Cyanhydrine du glycol. — Chlorure potassique.

2° $$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CAz \end{array} + \left.\begin{array}{l} K \\ H \end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OK \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\}Az$$

Cyanhydrine du glycol. — Hydrate potassique. — Eau. — Lactate normal de potassium. — Ammoniaque.

Cinquième procédé. Quand on abandonne pendant quelque temps à lui-même un mélange d'une aldéhyde, d'eau et d'acide cyanhydrique, il se forme le sel ammoniacal d'un acide diatomique et monobasique correspondant à l'hémi-isoglycol de la série supérieure d'un degré à celle dont fait partie l'aldéhyde employée. Une addition d'acide chlorhydrique favorise singulièrement ces réactions et quelquefois même est indispensable.

On peut dans ce mode de préparation substituer les acétones aux aldéhydes ; l'acide obtenu dans ce cas correspond toujours à l'hémi-pseudoglycol de la série supérieure.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{r} CAz \\ H \end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}O\right) = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OAzH^4 \end{array}$$

Aldéhyde ordinaire. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Lactate ordinaire d'ammonium.

$$\begin{array}{c} H^3C\ CH^3 \\ \vee \\ CO \end{array} + \left.\begin{array}{r} CAz \\ H \end{array}\right\} + 2\left(\left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}O\right) = \begin{array}{l} H^3C\ CH^3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CO.OAzH^4 \end{array}$$

Acétone. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Acétonate ou oxy-isobutyrate d'ammonium.

Sixième procédé. M. Franckland en faisant réagir les composés zinco-alcooliques (zinc-éthyle, zinc-méthyle) sur l'oxalate d'éthyle a réussi à remplacer un atome d'oxygène dans le radical oxalyle, soit par deux éthyles, soit par deux méthyles, soit par un méthyle et un éthyle. Il a obtenu ainsi des dérivés zinco-éthylique d'acides de la série $C^nH^{2n}O^3$. Ces composés soumis à l'action de l'eau, donnent de l'hydrate de zinc, et les éthers de ces acides d'où l'on peut retirer ces derniers par la saponification.

$$\begin{array}{l} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + Zn\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{array}\right. = \begin{array}{l} H^5C^2\ C^2H^5 \\ \vee \\ C.O-Zn-OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Oxalate d'éthyle. — Zinc-éthyle. — Éther-zinco-diéthyloxalique.

$$\begin{array}{l} H^5C^2\ C^2H^5 \\ \vee \\ C.O-Zn-OC^2H^5 \\ | \\ COOC^5H^5 \end{array} + 2\left(\left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}O\right) = \left.\begin{array}{r} Zn \\ H^2 \end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\}O$$

Éther zinco-diéthyloxalique. — Eau. — Hydrate de zinc. — Alcool.

$$+ \begin{array}{l} H^5C^2\ C^2H^5 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Éther diéthyloxalique.

On peut remplacer dans ces opérations les composés zinco-alcooliques par un mélange de zinc et d'un éther iodhydrique.

L'acide diéthyloxalique est isomérique avec l'acide leucique. Lorsqu'on substitue le zinc-méthyle au zinc-éthyle on obtient l'acide diméthoxalique

$$\begin{array}{c} H^3C\,CH^3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

identique avec les acides butyl-lactique, acétonique et oxyisobutyrique.

Le procédé de M. Franckland donne des acides correspondant aux hémi-pseudoglycols.

Propriétés. — 1° Bien que diatomiques, les acides de ce groupe ne sont que monobasiques. Un seul de leurs deux atomes d'hydrogène typique a des fonctions basiques bien prononcées ; le second est un hydrogène alcoolique et ces acides peuvent être envisagés comme moitié acides, moitié alcools.

2° Soumis à l'influence des oxydants ces acides s'oxydent par leur côté alcoolique et donnent des produits qui varient avec la nature de ce groupe.

Si c'est le groupement des alcools primaires ces acides fournissent un acide diatomique et bibasique

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{c} O \\ O \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide lactique normal. — Oxygène. — Eau. — Acide malonique diatomique et bibasique.

Si ce groupe est celui des alcools secondaires, les acides diatomiques et monobasiques fourniront un corps à fonction mixte, un acide-acétone.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + O = \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide lactique ordinaire. — Oxygène. — Eau. — Acide pyruvique (monobasique et acétone.)

Jusqu'ici, on n'a pas trouvé d'acide pyruvique parmi les produits d'oxydation de l'acide lactique ordinaire, mais les expériences n'ont pas été faites dans des conditions où cet acide ne puisse s'oxyder lui-même, et il est probable qu'en soumettant l'a-

cide lactique à une oxydation ménagée on trouverait de l'acide pyruvique parmi les produits. M. Grimaux a montré tout récemment que dans l'action du brome sur l'acide lactique il se forme de l'acide tribromopyruvique.

Enfin si le groupe alcoolique de l'acide diatomique et monobasique dérive d'un alcool tertiaire, la molécule se scindera immédiatement en molécules plus simples et on n'obtiendra pas de produits renfermant le même nombre d'atomes de carbone que l'acide primitif.

3° Traités par le perchlorure de phosphore, ces acides et leurs sels produisent un dichlorure de leur radical.

$$\underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{2PCl^5}$$

$$= \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{2PCl^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de lactyle.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Cette réaction n'est cependant pas absolument générale ; nous avons vu que les éthers des acides diatomiques et monobasiques préparés par le procédé de M. Franckland perdent H^2O sous l'influence du protochlorure de phosphore, et se convertissent dans les éthers d'acides d'une autre série.

$$\underset{\text{Leucate d'éthyle.}}{3C^6H^{11}(C^2H^5)O^5} + \underset{\text{Protochlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{PH^3O^5} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3HCl} + \underset{\text{Éthyl-crotonate éthylique.}}{3C^6H^9(C^2H^5)O^2}$$

4° Ces chlorures, mis en contact avec l'eau, se transforment en acide chlorhydrique et en un acide monatomique chloré de la même série.

$$\underset{\text{Chlorure de lactyle}}{C^3H^4O''\left.\begin{matrix}\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide chloro-propionique.}}{C^3H^5ClO^2}$$

L'acide monochloré obtenu de cette manière peut, sous l'influence de l'hydrogène naissant, échanger l'atome de chlore contre de l'hydrogène ; on passe ainsi d'un acide à trois atomes d'oxygène à un autre acide qui ne renferme que deux atomes de ce métalloïde.

La réaction que nous venons d'exposer pouvait être prévue aisément; les chlorures des radicaux alcooliques résistent à l'action de l'eau, ceux des radicaux acides sont complétement décomposés par ce liquide. Les acides diatomiques et monobasiques participant à la fois des propriétés des alcools et des propriétés des acides, leurs chlorures doivent être partiellement décomposables par l'eau.

5° Traités par l'alcool, ces chlorures donnent de l'acide chlorhydrique et le résidu de l'alcool C^2H^5O, équivalent de OH, et, par suite, de Cl, se substitue à un atome de chlore.

$$\underset{\text{Chlorure de lactyle.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Éther chlorolactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Le corps qui se produit ainsi, selon que l'on envisage ses relations avec l'acide dont il dérive, ou avec l'acide monatomique de la même série que lui, peut être nommé éthyl-chlorhydrine lactique ou éther chloropropionique. En effet, il dérive du lactate d'éthyle par la substitution de Cl à OH, et du propionate d'éthyle par la substitution de Cl à H.

$$\underset{\text{Lactate d'éthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Éthylchlorhydrine lactique ou chloropropionate d'éthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHCl\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Propionate d'éthyle.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}}$$

6° Sous l'influence de la potasse, ces éthyl-chlorhydrines se tranforment en un sel potassique de l'acide primitif, avec formation de chlorure de potassium et régénération d'alcool.

$$\underset{\text{Éther chlorolactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

7° Si l'on fait réagir de l'éthylate de sodium sur ces éthyl-chlorhydrines, on substitue le résidu OC^2H^5 au chlore, et l'on obtient un éther diéthylique de l'acide primitif.

$$\underset{\text{Acide chlorolactique}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Lactate diéthylique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}$$

8° Les éthers diéthyliques de ces acides, traités par la potasse, donnent de l'alcool et le sel alcalin d'un éther acide, qu'un excès d'alcali ne saponifie pas, et que l'on peut facilement isoler de son sel.

$$\underset{\text{Lactate diéthylique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Éthyl-lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

On conçoit aisément que la seconde molécule d'éthyle ne puisse pas être éliminée à l'aide de la potasse, puisque les acides dont nous nous occupons ne sont point susceptibles de former des sels dipotassiques.

9° En faisant réagir directement les acides de ce groupe sur l'alcool, ou en distillant un de leurs sels avec un sulfovinate alcalin, on obtient un éther monoéthylique neutre isomérique avec l'éther monoéthylique acide dont nous venons de décrire le mode de formation.

$$\underset{\text{Éthyl-sulfate potassique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Lactate potassique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Sulfate neutre de potassium.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Lactate monoéthylique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}$$

On doit admettre que, dans ceux de ces éthers qui sont doués de propriétés acides, l'éthyle est substitué à l'hydrogène alcoolique, tandis que, dans ceux qui sont neutres, l'éthyle est substitué à l'hydrogène positif. On s'en convaincra à l'inspection de la dernière équation, où l'on voit manifestement l'éthyle se substituer au potassium.

Les formules suivantes font encore mieux ressortir la différence dans la constitution des deux dérivés éthyliques.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide éthyl-lactique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OC^2H^5\\|\\CO.OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Lactate mono-éthylique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OC^2H^5\end{matrix}}$$

10° Les éthers neutres monoéthyliques, soumis à l'action du potassium métallique, dégagent de l'hydrogène et donnent naissance à des dérivés potassés isomériques avec les sels potassiques des *éthers acides.*

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OK\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right)$$

Lactate monoéthylique. — Potassium. — Hydrogène. — Lactate monoéthylique potassé.

Le lactate monoéthylique potassé est isomérique avec l'éthyl-lactate de potassium $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.$.

Les dérivés potassés des éthers monoéthyliques neutres, traités par l'iodure d'éthyle donnent de l'iodure potassique et des éthers diéthyliques. Un résultat analogue s'obtient en soumettant les sels d'argent des éthers acides à l'action de l'iodure d'éthyle.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OK\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Lactate monoéthylique potassé. — Iodure d'éthyle. — Iodure de potassium. — Lactate diéthylique.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OAg\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Éthyl-lactate d'argent. — Iodure d'éthyle. — Iodure d'argent. — Lactate diéthylique.

11° Soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, les éthers diéthyliques donnent l'amide de l'acide éthylé, en même temps qu'il se forme de l'alcool.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Lactate diéthylique. — Ammoniaque. — Alcool. — Éthyllactamide (lactaméthane).

Ces nouveaux corps, sous l'influence des alcalis, se transforment en ammoniaque et en sels des éthers monoéthyliques acides.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Lactaméthane. — Potasse. — Éthyl-lactate de potassium. — Ammoniaque.

12° En faisant agir le sel potassique d'un acide monatomique sur les acides chlorés obtenus par l'action de l'eau sur les bichlorures des radicaux des acides diatomiques et monobasiques, on obtient des corps qui dérivent de ces acides par la substitution du radical de l'acide monatomique à l'hydrogène alcoolique. Ces corps sont instables ; mais si l'on substitue les éthyl-chlorhydrines de ces acides à leurs chlorhydrines, on donne naissance à des éthers que les alcalis dédoublent en alcool et en sels alcalins de l'acide monatomique et de l'acide diatomique qui entrent dans leur composition.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\K\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^4H^7O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Éthyl-chlorhydrine lactique. — Butyrate de potassium. — Lactobutyrate d'éthyle. — Chlorure de potassium

On obtient des composés analogues par l'action d'un chlorure d'acide monatomique sur l'éther monoéthylique de l'acide diatomique.

13° Soumis à l'influence de la chaleur, les acides diatomiques et monobasiques perdent une molécule d'eau et fournissent un anhydride.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = H^2O + C^3H^4O''O$$

Acide lactique. — Eau. — Lactide (anhydride lactique).

La formation de ce composé qui a probablement une formule double, est précédée de celle d'un acide condensé qu'on peut obtenir en appliquant une chaleur ménagée.

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) = H^2O + \begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^3H^4O''\end{matrix}$$

Acide lactique. — Eau. — Acide dilactique (jadis appelé acide lactique anhydre).

Dans le cas de l'acide lactique cette déshydratation se fait déjà lentement à la température ordinaire, même en présence de l'eau.

Tous les acides diatomiques et monobasiques ne se comportent pas de la même façon ; l'acide β-oxybutyrique, lorsqu'on le chauffe, perd simplement une molécule d'eau et se convertit en acide crotonique solide

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^3\\|\\CH\\\|\\CH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide β-oxybutyrique. — Eau. — Acide crotonique.

Il est très-probable que les acides de M. Franckland se comporte ront de la même manière.

14° Les anhydrides, traités par le gaz ammoniac, fournissent des amides que la potasse décompose avec dégagement d'ammoniaque *et production* d'un sel potassique.

$$C^3H^4O''O + AzH^3 = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Anhydride lactique. Ammoniaque. Lactamide.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Lactamide. Potasse. Lactate de potassium. Ammoniaque.

15° L'éthylamine réagit aussi sur ces anhydrides. Les amides qui se forment sont isomères avec les éthers amidés produits au moyen des éthers diéthyliques et de l'ammoniaque. En effet, pendant que ces derniers donnent un éther acide et de l'ammoniaque, sous l'influence des alcalis, celles-là donnent dans ce cas, un dégagement d'éthylamine, et l'acide se régénère.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Lactaméthane Potasse. Éthyl-lactate de potassium. Ammoniaque.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\AzH(C^2H^5)\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right. + C^2H^5.AzH^2$$

Lactéthylamide. Potasse. Lactate de potassium. Éthylamine.

Nous avons vu que, lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur les acides monatomiques monochlorés ou monobromés, on obtient une ammoniaque composée correspondant à l'acide diatomique et monobasique de la même série. Cette amine possède encore les propriétés d'un acide et est isomérique avec celle qui se produit dans l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides de ces derniers acides, celle-ci étant neutre.

Pour s'expliquer l'isomérie de ces deux dérivés ammoniacaux on doit considérer que les monamides des acides dont nous nous occupons représentent une molécule d'ammoniaque dans laquelle H est remplacé par un résidu monatomique, dérivé de ces acides par élimination de OH; dès lors, si le groupe OH éliminé renferme l'hydrogène alcoolique, celui qui entre dans la molécule d'ammoniaque comme partie intégrante du résidu contient encore l'hydrogène positif, et l'on a un corps qui est en même temps, amine et acide. C'est un acide monatomique amidé, c'est-à-dire un acide dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe *amidogène* AzH^2. Dans le cas contraire, on obtient une véritable amide qui renferme l'hydrogène alcoolique de l'acide diatomique et qui est neutre.

Cette différence de constitution devient évidente si nous établissons les formules de constitution [1].

Pour le dérivé ammoniacal de l'acide lactique par exemple, nous aurons les deux formules [1].

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}$$

Acide lactamidique ou amido-propionique. — Lactamide.

16° Lorsqu'on traite les acides de ce groupe par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique il se forme de l'eau ; le groupe OH qui renferme l'hydrogène alcoolique est éliminé et le chlore ou le brome s'introduisent dans la molécule ; il se forme dans ce cas un dérivé chloré ou bromé de l'acide monatomique de la même série.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide lactique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Acide chloro-propionique.

17° L'acide iodhydrique ne produit pas de dérivé iodé, mais ramène directement l'acide diatomique à un degré d'oxydation inférieur, le transformant ainsi en un acide monatomique. M. Kekulé interprète ce résultat de la manière suivante :

Suivant lui la réaction se passe d'abord comme avec les acides chlorhydrique ou bromhydrique, seulement l'acide iodhydrique réagit ensuite sur les acides iodés produits au début, de l'iode se sépare et il reste un acide monatomique non iodé.

$$1° \quad C^3H^4O'' \left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} H \\ I \end{array}\right\} = C^3H^4IO,OH + H^2O$$

Acide lactique. — Acide iodhydrique. — Acide iodo-propionique. — Eau.

(1) Les ammoniaques composées représentant de l'ammoniaque dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène se trouvent remplacés par le radical d'un alcool ou d'un acide, on peut aussi dire qu'elles dérivent de l'alcool ou de l'acide par substitution du groupe AzH^2 à l'oxhydryle ; ainsi l'éthylamine peut être écrite

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \\ H \end{array}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^2H^5.AzH^2.$$

2° $$C^3H^4IO,OH + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^5O.OH$$

Acide iodo-propionique. Acide iodhydrique. Iode. Acide propionique.

M. Kekulé a démontré, en effet, que les dérivés iodés subissent tous, sous l'influence de l'acide iodhydrique, une double décomposition analogue à la précédente.

Acides condensés dérivés des acides diatomiques et monobasiques. — De même que les alcools diatomiques peuvent former des composés condensés dont la composition représente *n* molécules d'alcool réunies en une avec élimination de *n*—1 molécules d'eau; de même les acides polyatomiques peuvent donner naissance à des acides plus condensés dans lesquels le radical polyatomique de l'acide se trouve accumulé, l'oxygène servant de lien entre ces divers radicaux.

Dans cette condensation moléculaire des acides diatomiques monobasiques la formation d'eau à lieu aux dépens d'un OH alcoolique et d'un OH acide, de telle sorte que les anhydrides qui prennent naissance, sont encore des acides diatomiques et monobasiques; ce sont de véritables éthers composés, l'une des molécules de l'acide entrant en réaction par son côté alcoolique et l'autre par son côté acide.

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO.OC\\|\\HO.H^2C\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^2.OH & HO.OC\\|\\CO-O''-H^2C & |\end{matrix}$$

Acide glycolique. Acide glycolique. Eau. Acide diglycolique.

L'acide deux fois condensé peut s'unir de la même manière avec une nouvelle molécule de l'acide diatomique et donner naissance à un acide trois fois condensé.

$$\begin{matrix}CH^2.OH & CO-O''-H^2C\\|\\CO-O''-H^2C & HO.OC\end{matrix}$$

Acide triglycolique.

Il peut aussi perdre directement une molécule d'eau et fournir un anhydride.

$$\begin{matrix}CH^2.OH & HO.OC\\|\\CO-O''-H^2C & |\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^2-O''-OC\\|\\CO-O''-H^2C\end{matrix}$$

Acide diglycolique. Eau. Glycolide (Anhydride diglycolique.)

L'acide lactique donne des acides condensés analogues, dont on connaît *surtout les éthers.*

L'acide dilactique a été obtenu par Pelouze en chauffant modérément l'acide lactique ; il se forme même à la température ordinaire lorsqu'on abandonne l'acide lactique à lui-même.

Cet acide dilactique $\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.$, chauffé plus fort, perd une nouvelle molécule d'eau et donne de la lactide qui possède donc très-probablement la formule suivante (Grimaux) :

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}C^3H^4O''$$

double de celle que nous avons donnée plus haut.

On obtient un éther monoéthylique du premier acide lactique condensé, en traitant le sel de potassium de l'acide ordinaire par l'éthyl-chlorhydrine du même corps.

$$\underset{\text{Éthyl-chlorhydrine lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} Cl \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Dilactate monoéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

Il est infiniment probable que si, dans cette opération, on substituait le sel de potassium de l'éther éthylique à celui de l'acide ordinaire, on obtiendrait l'éther diéthylique du premier acide condensé.

On prépare les composés qui contiennent trois radicaux acides, et qui constituent par conséquent un second degré de condensation, en faisant agir l'anhydride d'un acide de ce groupe sur l'éther diéthylique du même acide.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{(C^3H^4O'')^2O^2} + \underset{\text{Lactate diéthylique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Trilactate diéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ O'' \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.}$$

Le même éther trilactique paraît se former, en même temps que le dilactate monoéthylique, dans l'action de l'éthyl-chlorhydrine lactique sur le lactate de potassium.

Enfin, par l'action de l'éthyl-chlorhydrine d'un acide sur un sel *de potasse d'un* autre acide, on peut obtenir des acides condensés *mixtes qui renferment* les radicaux non-seulement de deux acides

distincts, mais encore de deux acides appartenant à deux groupes différents.

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\O''\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\\C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O''\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix} + 2\left(\left\{\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right.\right)$$

Éthyl-chlorhydrine lactique.	Succinate de potassium.	Lactosuccinate diéthylique.	Chlorure de potassium.

On voit que les réactions qui donnent naissance à ces produits condensés sont les mêmes que celles qui donnent naissance aux dérivés de condensation des glycols.

Ainsi, pendant que les alcools di- et triéthyléniques s'obtiennent par la réaction de l'oxyde d'éthylène ou de la bromhydrine sur le glycol, le dilactate éthylique et le trilactate diéthylique s'obtiennent par la réaction de l'éther lactique sur la lactide, ou du lactate de potassium sur l'éthyl-chlorhydrine lactique.

Le premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O^3$ serait l'acide carbonique CH^2O^3, qui présenterait vis-à-vis du glycol méthylénique inconnu les mêmes relations que l'acide glycolique vis-à-vis du glycol ordinaire.

L'acide carbonique n'existe pas ; on n'en connaît que l'anhydride, mais comme cet anhydride donne avec les bases alcalines des sels à deux atomes de métal, il est évident que l'acide carbonique, s'il existait serait bibasique, en même temps que diatomique, tandis que ses homologues ne sont que monobasiques. En nous occupant de la basicité et de l'atomicité en général, nous nous efforcerons d'expliquer cette anomalie.

Acides connus de ce groupe. — On connaît : 1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^3$:

Acide glycolique $C^2H^4O^3 = CH^2.OH - CO.OH$ correspondant au glycol éthylénique.

Acide lactique normal $C^3H^6O^3 = CH^2.OH - CH^2 - CO.OH$ correspondant au glycol propylénique normal.

Acide lactique de fermentation $C^3H^6O^3 = CH^3 - CH.OH - CO.OH$ correspondant à l'hémi-isoglycol propylénique.

Acide oxybutyrique normal $C^4H^8O^3 = CH^2.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH$ correspondant à un glycol inconnu.

Acide α-oxybutyrique $C^4H^8O^3 = CH^3 - CH^2 - CH.'H - CO.OH$ cor*respondant à un glycol inconnu.*

Acide β-oxybutyrique $C^4H^8O^3 = CH^3 - CH.OH - CH^2 - CO.OH$ correspondant à l'hémi-isoglycol butylénique.

Acide oxyisobutyrique identique avec les acides butyllactique, acétonique et diméthoxalique $C^4H^8O^3 = \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH.OH - CO.OH$ correspondant à l'hémi-pseudoglycol butylénique.

Acide oxyvalérique $C^5H^{10}O^3 = \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH - CH.OH - CO.OH$ correspondant probablement à l'hémi-isoglycol amylénique.

Acide éthométhoxalique $C^5H^{10}O^3 = \frac{CH^3 - CH^2}{CH^3}\!>\!C.OH - CO.OH$ correspondant à un glycol inconnu.

Acide leucique $C^6H^{12}O^3 = \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH - CH^2 - CH.OH - CO.OH$ correspondant probablement à l'héxylène-glycol.

Acide diéthoxalique $C^6H^{12}O^3 = \frac{CH^3 - CH^2}{CH^3 - CH^2}\!>\!C.OH - CO.OH$ correspondant à un glycol inconnu.

Acide amylglycolique

$$C^7H^{14}O^3 = \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!CH - CH^2 - CH^2 - CH.OH - CO.OH.$$

Acide diisopropyl-oxalique $C^8H^{16}O^3 = \frac{C^3H^7}{C^3H^7}\!>\!C.OH - CO.OH.$

Acide éthylamoxalique $C^9H^{18}O^3 = \frac{C^2H^5}{C^5H^{11}}\!>\!C.OH - CO.OH.$

Acide diamoxalique $C^{12}H^{24}O^3 = \frac{C^5H^{11}}{C^5H^{11}}\!>\!C.OH - CO.OH.$

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^3$.

Acide oxyhypogéique $C^{16}H^{30}O^3 = C^{15}H^{28}\!<\!\frac{OH}{CO.OH}$.

Acide ricinoléique $C^{18}H^{34}O^3 = C^{17}H^{32}\!<\!\frac{OH}{CO.OH}$.

Acide ricinélaïdique $C^{18}H^{34}O^3$.

Acide oxyérucique $C^{22}H^{42}O^3 = C^{21}H^{40}\!<\!\frac{OH}{CO.OH}$.

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^3$.

Acide gaïacique $C^6H^8O^3$.

4° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^3$:

On ne connaît encore aucun acide.

Les acides des séries $C^nH^{2n-8}O^3$, $C^nH^{2n-10}O^3$ etc. appartiennent à la *série aromatique.*

ÉTUDE DES PLUS IMPORTANTS DE CES ACIDES.

Acides lactiques $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH+\\OH-\end{matrix}\right.$. On en connaît deux, l'acide lactique de fermentation et l'acide lactique normal. Ces deux acides peuvent être obtenus par une foule de procédés et se trouvent dans la chair des animaux après la mort.

Pendant longtemps on avait considéré l'acide lactique des muscles comme un corps unique, identique avec l'acide lactique normal, de là le nom d'acide sarcolactique que porte cet acide, mais M. Wislicenus a montré récemment qu'il existe deux acides dans les muscles, un acide très-voisin de l'acide lactique de fermentation qui ne s'en distingue que par quelque différence dans la quantité d'eau de cristallisation de ses sels et par sa propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière, et un acide identique avec l'acide lactique normal ; le nom d'acide sarcolactique doit donc être abandonné,

On désigne souvent ces deux acides lactiques par les noms d'acide éthyléno- et éthylidéno-lactique, qui rendent compte de leur constitution le premier peut, en effet, être considéré comme contenant le radical éthylène $\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}$ et le second le radical éthylidène $\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\end{matrix}$.

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide lactique normal ou éthyléno-lactique. — Acide de fermentation ou éthylidéno-lactique.

Le second de ces acides est de beaucoup le mieux étudié et nous développerons un peu son histoire.

Préparation. — 1° L'acide lactique prend naissance dans une fermentation particulière des diverses espèces de sucre, de l'amidon et des substances analogues. C'est même ainsi qu'on le prépare ordinairement. A cet effet, on mélange de l'eau, du sucre de canne, du lait caillé et écrémé, de l'acide tartrique et du fromage pourri dans les proportions que nous avons indiquées à propos de l'acide butyrique *(p. 278), et l'on* abandonne ce mélange à lui-même à la

température de 30° à 35° en le remuant plusieurs fois par jour. Au bout de dix jours environ, on le trouve pris en une bouillie épaisse de lactate de calcium. On y ajoute alors dix kilogrammes d'eau bouillante et 15 grammes de chaux caustique; on fait bouillir pendant une demi-heure, et l'on passe par une toile.

Le liquide évaporé presque jusqu'à siccité, et abandonné à lui-même pendant quatre ou cinq jours, laisse déposer du lactate de calcium cristallin. On exprime ce sel, on le délaye dans un dixième de son poids d'eau chaude, on l'exprime de nouveau, et l'on répète encore deux ou trois fois cette opération.

Lorsque le lactate calcique est suffisamment sec, on le dissout dans deux fois son poids d'eau bouillante, et l'on ajoute à cette solution 210 grammes d'acide sulfurique par kilogramme de sel de calcium. Cet acide doit être étendu de son poids d'eau. Il se forme un abondant précipité de sulfate calcique que l'on sépare en filtrant la liqueur encore chaude sur une toile.

Le liquide filtré est ensuite additionné de 289 grammes de carbonate de zinc par 210 grammes d'acide sulfurique employé, on le fait bouillir pendant un quart d'heure, et on le filtre bouillant; le lactate de zinc se dépose en cristaux par le refroidissement de la liqueur, et il suffit de le laver à l'eau froide pour le débarrasser de la petite quantité de sulfate dont il est souillé. L'ébullition de l'acide lactique avec le carbonate de zinc ne doit pas se prolonger au delà d'un quart d'heure, parce que, si elle se prolongeait plus, il se formerait un sous-sel peu soluble, ce qui ferait perdre une grande portion du produit.

Le lactate de zinc pur dissous dans sept fois et demie son poids d'eau bouillante, est traité par un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfure de zinc, même après le refroidissement de la liqueur. On filtre, on porte à l'ébullition la liqueur filtrée pour chasser l'hydrogène sulfuré qu'elle renferme, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

Il importe, lorsqu'on prépare l'acide lactique en faisant fermenter le sucre, d'arrêter la fermentation après que la masse est devenue épaisse, sans quoi l'acide lactique se convertirait en acide butyrique.

2° L'acide lactique prend naissance lorsqu'on soumet une solution aqueuse d'alanine à l'action d'un courant d'acide azoteux.

$$\underset{\text{Alanine}}{C^3H^4O''.\left.\begin{matrix}OH\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

3° L'acide lactique se produit encore lorsqu'on chauffe l'acide chloropropionique avec de l'oxyde d'argent humide.

$$2\left(\underset{\text{Acide chloropropionique.}}{C^3H^4ClO\left\}\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right.O}\right) + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide lactique.}}{2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)}$$

4° M. Wurtz a réussi à préparer l'acide lactique par l'oxydation de l'hémi-isoglycol-propylénique.

$$\underset{\text{Hémi-isoglycol propylénique.}}{C^3H^{6''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

5° L'acide lactique se forme lorsqu'on abandonne un mélange d'aldéhyde, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHO\end{matrix}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide lactique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

6° M. Wislicenus a obtenu l'acide lactique ou plutôt l'acide éthyl-lactique en décomposant par la potasse la cyanéthyline du glycol éthylidénique, préparée en traitant la chloréthyline $CH^3 — CH.Cl.OC^2H^5$ par le cyanure de potassium.

$$\underset{\text{Cyanéthyline du glycol éthylidénique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OC^2H^5\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Éthyl-lactate de potassium.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OC^2H^5\\|\\CO.OK\end{matrix}}$$

En substituant la cyanéthyline du glycol éthylénique au dérivé éthylidénique on obtient l'acide lactique normal ou éthyléno-lactique.

7° L'acide lactique prend encore naissance lorsqu'on traite l'acide pyruvique par l'hydrogène naissant.

$$\underset{\text{Acide pyruvique.}}{CH^3 - CO - CO.OH} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Acide lactique.}}{CH^3 - CH.OH - CO.OH}$$

Cette transformation est entièrement analogue à celle de l'acétone ordinaire en alcool isopropylique.

Propriétés. — L'acide lactique constitue un liquide incolore d'une consistance sirupeuse, dont la densité est de 1,215 à 20°,5; il est sans odeur, d'une saveur fort acide, et très-hygrométrique. L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions, l'éther le dissout moins; un froid de — 24° ne le solidifie pas.

Deux gouttes d'acide lactique coagulent sur-le-champ 100 grammes de lait. Cet acide coagule aussi l'albumine.

L'acide lactique ne trouble pas les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, il dégage de l'acide acétique lorsqu'on le fait bouillir avec les acétates, et dissout le phosphate de calcium des os.

Les acétates de zinc et de magnésium en solution aqueuse sont décomposés par l'acide lactique : du lactate de zinc ou de magnésium se dépose et de l'acide acétique devient libre.

La solution aqueuse du lactate de cuivre donne une liqueur bleue lorsqu'on y ajoute de l'hydrate de potassium; l'hydrate de calcium précipite à l'état d'hydrate tout le cuivre que la solution alcaline renferme.

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, l'acide lactique donne un dégagement d'oxyde de carbone pur, et le mélange brunit.

Chauffé avec un mélange de bioxyde de manganèse, de sel marin et d'acide sulfurique, l'acide lactique donne du chloral et de l'aldéhyde; lorsque le dégagement de chlore est insuffisant, l'aldéhyde prédomine. L'acide azotique bouillant transforme l'acide lactique en acide oxalique.

Chauffé à 140°, en vase clos, avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide lactique se dédouble en aldéhyde et acide formique.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide lactique. Aldéhyde. Acide formique.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 200° un mélange de 10 parties d'acide lactique sirupeux et de 14 parties d'acide *benzoïque*, de l'eau se dégage et il se forme un nouvel acide, l'*acide benzolactique*.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^5O,OH} = \underset{\text{Acide benzolactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^7H^5O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide benzolactique est l'homologue de l'acide benzoglycolique qui se produit lorsqu'on traite l'acide hippurique par les vapeurs nitreuses.

Lorsqu'on soumet l'acide lactique sirupeux à la température de 140°, il distille d'abord de l'acide lactique très-dilué et il se forme de l'acide dilactique $\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.$ qui, à une température plus élevée, perd une nouvelle molécule d'eau et se convertit en lactide ou anhydride lactique $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}C^3H^4O''$.

La lactide est un corps bien cristallisé qui fond à 107°.

Fortement chauffée, la lactide distille en se décomposant partiellement. Parmi ses produits de décomposition, on trouve de l'aldéhyde, de l'acide citraconique, de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone.

$$\underset{\text{Lactide.}}{C^6H^8O^4} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{2C^2H^4O}$$

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{4C^3H^6O^3} = \underset{\text{Acide citraconique.}}{C^6H^6O^4} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{3C^2H^4O} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

Bien que diatomique, l'acide lactique est monobasique. Il n'échange qu'un atome d'hydrogène contre les métaux. Aussi les lactates neutres ont-ils pour formule $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OM''\end{matrix}\right.$

Les lactates sont tous insolubles dans l'éther, facilement solubles dans l'eau bouillante et peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Les lactates alcalins font exception, ils se dissolvent aisément dans l'eau froide.

Nous ne parlerons pas ici des nombreuses réactions qui ont établi la nature diatomique et monobasique de l'acide lactique, ne voulant pas nous répéter. Nous avons traité cette question d'une manière complète, en nous occupant des acides diatomiques et monobasiques en général. En effet, c'est l'acide lactique, le plus complétement étudié de tous ces acides, que nous avons continuellement choisi comme exemple.

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES.

Ces acides contiennent deux groupes carboxyles CO.OH et peuvent être considérés comme formés par la fixation de ces deux groupes carboxyles sur un radical diatomique; ainsi la formule générale des acides saturés de cette série peut être écrite

$$C^nH^{2n}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$$

Cette formule présente un grand intérêt car la plupart des synthèses et des réactions de ces acides en découlent directement.

Préparation. — *Premier procédé.* — On peut obtenir ces acides par l'oxydation des glycols primaires correspondants.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O)}$$

Toutefois, on n'a constaté cette réaction que sur l'éthylène-glycol; il est probable que le propylène-glycol primaire fournirait de même de l'acide malonique, mais jusqu'à présent on n'a pas tenté l'expérience. Dans la série supérieure on ne connaît pas encore les glycols entièrement primaires.

Deuxième procédé. — On fait bouillir les dicyanures des radicaux alcooliques diatomiques avec une solution alcoolique concentrée de potasse; il se dégage de l'ammoniaque, et il reste en dissolution le sel alcalin d'un acide qui correspond au glycol supérieur de deux termes à celui dont on a employé la dicyanhydrine.

Ainsi la dicyanhydrine du glycol $C^2H^6O^2$ donne l'acide succinique, $C^4H^6O^4$, correspondant au butylène-glycol normal et primaire, $C^4H^{10}O^2$, lequel constitue le deuxième homologue supérieur du glycol ordinaire.

La réaction qui donne lieu à la formation de ces acides au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse, est exprimée par l'équation suivante, ou par une équation analogue.

$$\underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{\begin{matrix}CAz\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O)} = \underset{\text{Succinate de potassium.}}{\begin{matrix}CO.OK\\|\\CH^2\\|\\CH^2\\|\\CO.OK\end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3}$$

un atome d'hydrogène, et des sels neutres résultant du remplacement des deux atomes d'hydrogène par deux atomes de métal.

2° Par les procédés décrits ailleurs pour la préparation des éthers composés, on obtient des éthers à deux radicaux alcooliques. Ces éthers, soumis à l'influence des alcalis, se saponifient complétement. Il se produit deux molécules d'alcool et un sel neutre de l'acide dont l'éther contenait les éléments.

$$\underset{\text{Succinate neutre d'éthyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Succinate neutre de potassium.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Toutefois, si l'on saponifie ces éthers par une quantité de potasse inférieure de moitié à celle qu'exige une saponification complète, un seul atome d'éthyle s'élimine à l'état d'alcool : il se produit alors un sel de potassium d'un éther acide à l'aide duquel on peut obtenir cet éther acide lui-même.

$$\underset{\text{Succinate neutre d'éthyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Éthyl-succinate de potassium.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.}$$

Ces acides forment donc deux éthers : l'un avec deux radicaux alcooliques, l'autre avec un seul de ces radicaux; mais il est à remarquer que, contrairement à ce qui se produit avec les acides monobasiques et diatomiques, il n'existe ici qu'un seul éther monoalcoolique, lequel est toujours acide. Ceci découle de ce fait, qu'ici les deux atomes d'hydrogène typique ont les mêmes propriétés, tandis que dans les acides monobasiques et diatomiques, ils ont des propriétés différentes.

3° Ils sont susceptibles, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, de perdre les éléments de l'eau en fournissant des anhydrides.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Ces anhydrides peuvent s'unir de nouveau à l'eau et reconstituer l'acide dont ils dérivent.

4° Ces acides, en perdant une fois ou deux le groupe HO, donnent soit des résidus monatomiques, soit des résidus diatomiques.

$$HO-R''-OH - OH = (HO-R'')'$$
$$HO-R''-OH - 2OH = R''$$

$$\begin{array}{l} CAz \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = AzH^3 + \begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

Acide β-cyanopropionique — Potasse. — Ammoniaque. — Succinate de potassium.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH-CAz \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = AzH^3 + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH-CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

Acide α-cyanopropionique. — Potasse. — Ammoniaque. — Isosuccinate de potassium.

Quant aux acides monatomiques cyanés, on les prépare en chauffant l'acide monatomique chloré, bromé ou iodé correspondant avec du cyanure de potassium; ainsi les deux acides cyanopropioniques ont été obtenus au moyen des acides β-iodopropionique et α-bromopropionique.

Septième procédé. On peut préparer synthétiquement les acides diatomiques et bibasiques en chauffant les acides monatomiques bromés ou chlorés avec de l'argent finement divisé.

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2Cl \\ CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Deux molécules d'acide monochloracétique. — Argent. — Chlorure d'argent. — Acide succinique.

Propriétés. — On conçoit que dans ce groupe d'acides comme dans tous les autres, on puisse rencontrer des corps saturés et des corps non saturés.

Ceux de ces corps qui ne sont point saturés présentent des caractères que l'on ne retrouve pas dans les autres ; ainsi diviserons-nous l'étude des propriétés des acides de ce groupe en deux parties, l'une destinée aux acides saturés et l'autre à ceux qui ne le sont pas.

Acides saturés. — 1° Ces acides sont bibasiques, c'est-à-dire ont deux atomes d'hydrogène typique, tous deux remplaçables par des métaux positifs. Ils peuvent former deux classes de sels : des *sels acides,* résultant de la substitution d'un radical métallique à

un atome d'hydrogène, et des sels neutres résultant du remplacement des deux atomes d'hydrogène par deux atomes de métal.

2° Par les procédés décrits ailleurs pour la préparation des éthers composés, on obtient des éthers à deux radicaux alcooliques. Ces éthers, soumis à l'influence des alcalis, se saponifient complétement. Il se produit deux molécules d'alcool et un sel neutre de l'acide dont l'éther contenait les éléments.

$$\underset{\text{Succinate neutre d'éthyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Succinate neutre de potassium.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Toutefois, si l'on saponifie ces éthers par une quantité de potasse inférieure de moitié à celle qu'exige une saponification complète, un seul atome d'éthyle s'élimine à l'état d'alcool : il se produit alors un sel de potassium d'un éther acide à l'aide duquel on peut obtenir cet éther acide lui-même.

$$\underset{\text{Succinate neutre d'éthyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Éthyl-succinate de potassium.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.}$$

Ces acides forment donc deux éthers : l'un avec deux radicaux alcooliques, l'autre avec un seul de ces radicaux; mais il est à remarquer que, contrairement à ce qui se produit avec les acides monobasiques et diatomiques, il n'existe ici qu'un seul éther monoalcoolique, lequel est toujours acide. Ceci découle de ce fait, qu'ici les deux atomes d'hydrogène typique ont les mêmes propriétés, tandis que dans les acides monobasiques et diatomiques, ils ont des propriétés différentes.

3° Ils sont susceptibles, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, de perdre les éléments de l'eau en fournissant des anhydrides.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Ces anhydrides peuvent s'unir de nouveau à l'eau et reconstituer l'acide dont ils dérivent.

4° Ces acides, en perdant une fois ou deux le groupe HO, donnent soit des résidus monatomiques, soit des résidus diatomiques.

$$HO-R''-OH - OH = (HO-R'')'$$
$$HO-R''-OH - 2OH = R''$$

Le premier de ces radicaux peut se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque, et le composé qui résulte de cette substitution $\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\H^2\end{matrix}\right\}Az$, est acide. On ne saurait concevoir un isomère neutre de ce corps. Puisque les deux atomes d'hydrogène typique sont positifs dans cette classe d'acides, quel que soit celui qu'on enlève, celui qui reste est toujours positif.

Le radical diatomique R″ peut se substituer à H^2 dans le type simple ammoniaque; de là des corps qui prennent le nom d'imides $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$, mais il peut aussi se substituer à H^2 dans le type Az^2H^6. Il donne alors une diamide neutre $\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$.

Ex. $$C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide succinique.

$$\left(C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.OH\\CO\end{matrix}\right)'$$

Résidu monatomique de l'acide succinique.

$$\left(C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''$$

Radical diatomique de l'acide succinique.

$$C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH$$

Succinimide.

$$C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.AzH^2\end{matrix}$$

Acide succinamique.

$$C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.AzH^2\\CO.AzH^2\end{matrix}$$

Diamide succinique (succinamide).

5° Le perchlorure de phosphore transforme les acides de ce groupe en chlorures de leur radical.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Perchlorure. de phosphore.}}{2PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{2PCl^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorure de succinyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Ces chlorures sont entièrement décomposables par l'eau avec régénération de leurs acides respectifs.

$$\underset{\text{Chlorure de succinyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

6° Distillés avec un excès de base, ces acides perdent deux molécules d'anhydride carbonique et donnent naissance chacun à un *hydrocarbure*. Celui-ci n'est autre que l'hydrocarbure fondamental

d'une série qui est inférieure de deux termes à celle de l'acide dont il provient. Ainsi l'acide adipique $C^6H^{10}O^4$, qui appartient à la série hexylique, donne l'hydrure de butyle C^4H^{10}, hydrocarbure fondamental de la série butylique. Cette série est inférieure de deux termes à la série hexylique dont le terme correspondant à l'hydrure de butyle, l'hydrure d'hexyle C^6H^{14}, contient deux fois CH^2 de plus.

$$\underset{\text{Acide adipique.}}{C^4H^{8''}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO.O} + \underset{\text{Hydrure de butyle.}}{C^4H^{8''}<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = C^4H^{10}}$$

On voit qu'en distillant les acides de ce groupe avec un excès de base, on descend de deux termes dans la série homologue, tandis que l'on descend d'un terme seulement lorsqu'on soumet à un traitement sembable les acides monatomiques.

7° En présence de l'eau, le brome agit à chaud sur ces acides. On peut obtenir facilement les dérivés monobromés et bibromés en opérant dans des tubes scellés à la lampe; soumis à l'action simultanée de l'oxyde d'argent et de l'eau à la température de l'ébullition, les produits bromés perdent tout leur brome à l'état de bromure d'argent. A chaque molécule de brome se substitue le groupe OH. Il en résulte des acides nouveaux qui diffèrent de ceux dont ils proviennent par un ou deux atomes d'oxygène en plus, et dont, par conséquent, l'atomicité est supérieure à celle de ces derniers.

$$\underset{\text{Acide monobromo-succinique.}}{2C^4H^5BrO^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide malique.}}{2C^4H^6O^5}$$

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

Les acides malique et tartrique diffèrent de l'acide succinique, le premier par un et le second par deux atomes d'oxygène. Le premier est un acide triatomique, le second tétratomique.

8° Lorsqu'on les traite par la baryte, les acides bibromés peuvent perdre une molécule d'acide bromhydrique et se transformer en acides non saturés monobromés.

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{2C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Baryte.}}{BaO} = \underset{\text{Bromure de baryum.}}{BaBr^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide bromo-maléique.}}{2C^4H^3BrO^4}$$

Si l'alcali est en excès, il peut même se séparer deux molécules d'acide bromhydrique.

$$\underset{\text{Acide dibro-pyrotartrique.}}{C^5H^6Br^2O^4} + \underset{\text{Hydrate de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Acide aconique.}}{C^5H^4O^4}$$

Acides non saturés. — 1° Ces acides dérivent des précédents par perte de deux atomes d'hydrogène. Le nombre d'isomères possibles ici est plus considérable que dans la série saturée, aussi connaît-on deux acides de la formule $C^4H^4O^4$ qui correspondent tous deux à l'acide succinique normal; de même à l'acide pyrotartrique $C^5H^8O^4$ correspondent quatre acides non saturés qui ont, tous quatre, pour formule $C^5H^6O^4$, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique et l'acide paraconique.

2° Comme les acides saturés, ceux qui ne le sont pas donnent un anhydride par l'action de la chaleur, et un bichlorure sous l'influence du perchlorure de phosphore. On ignore s'ils produisent un hydrogène carboné lorsqu'on les distille avec un excès de base.

3° Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, ils en absorbent assez pour passer à l'état d'acides saturés.

$$\underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

Dans ce cas, les divers isomères non saturés donnent un produit saturé unique : l'acide pyrotartrique jouit des mêmes propriétés, qu'il provienne de l'hydrogénation de l'acide itaconique, de l'acide citraconique ou de l'acide mésaconique.

4° Le brome se combine directement aux acides non saturés, en donnant des dérivés bibromés d'acides saturés. Ainsi, l'acide fumarique se transforme, dans ce cas, en acide dibromo-succinique.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4}$$

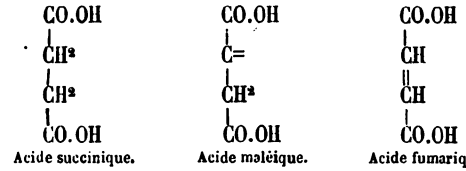
On doit toutefois remarquer que tandis que la fixation d'hydrogène réduit les divers isomères non saturés en un produit identique, la fixation du brome donne lieu à la formation de produits bromés isomères entre eux, comme les acides qui les ont engendrés. Lorsqu'on substitue l'hydrogène au brome de ces divers composés bromés isomères, on retombe sur l'acide saturé unique.

5° Ces acides s'unissent aussi à l'acide bromhydrique ; il se forme des dérivés monobromés des corps saturés correspondants. Il est probable que dans ce cas l'isomérie persiste.

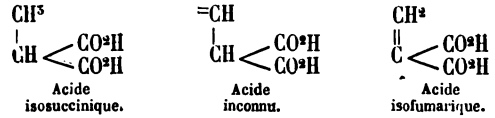
$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} = \underset{\text{Acide mono-bromo-succinique.}}{C^4H^5BrO^4}$$

Ces faits intéressants découverts par M. Kekulé s'expliquent très-facilement, si nous nous reportons aux formules de constitution de ces acides.

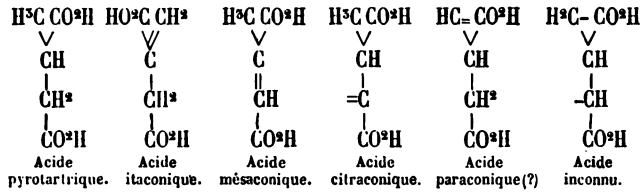
La soustraction de deux atomes d'hydrogène des acides saturés peut se faire aux différents endroits de la molécule et la théorie prévoit l'existence de plusieurs acides isomères. Ainsi, pour les acides $C^4H^4O^4$ qui dérivent de l'acide succinique normal $C^4H^6O^4$ par perte de deux atomes d'hydrogène, elle indique deux isomères.



De même l'acide isosuccinique peut donner deux acides $C^4H^4O^4$ isomériques.



Théoriquement il peut exciter 5 acides $C^5H^6O^4$ correspondant à l'acide pyrotartrique :



L'acide représenté par la dernière formule n'est pas connu ; il est même probable qu'il ne pourra exister à l'état de liberté, car il

contient deux atomes de carbone qui ont seulement trois atomicités satisfaites et qui ne peuvent pas se saturer.

Si l'on ajoute de l'hydrogène à ces acides non saturés, la molécule prend, dans tous les cas, la forme unique que nous avons assignée à l'acide saturé. Au contraire, ajoute-t-on du brome, celui-ci prend la place de l'hydrogène qui manque, et, par suite, se trouve occuper des positions diverses, selon que la lacune laissée par la disparition de l'hydrogène est à un point ou à un autre.

Il y aura donc plusieurs acides bromés isomères ; les deux acides $C^4H^4O^4$ qui sous l'influence de l'hydrogène fournissent le même acide succinique donnent, lorsqu'on les unit au brome, deux acides bromés :

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CBr^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Bibromure d'acide maléique ou acide maléo-bibromosuccinique. — Bibromure d'acide fumarique ou acide fumaro-bibromosuccinique.

Acides condensés. — Les radicaux diatomiques de ce groupe doivent avoir, comme tous les autres, la propriété de s'accumuler dans les molécules, en donnant des produits de condensation. Toutefois, ces produits ont été peu étudiés. Jusqu'à ce jour, on ne connaît d'autre acide condensé de ce groupe que l'acide disuccinique décrit par M. Schiff. Cet acide se forme, suivant ce chimiste, lorsqu'on chauffe l'acide succinique avec assez de ménagement pour ne pas en produire la déshydratation complète.

$$\underbrace{2\left(C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Acide succinique.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}}_{\text{Acide dissuccinique.}}$$

Acides de ce groupe actuellement connus. — 1° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^4$:

	Points de fusion.
Acide oxalique $C^2H^2O^4 = CO.OH - CO.OH$	»
Acide malonique, $C^3H^4O^4 = CH^{2''} < \begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	140°

	Points de fusion.
Acide succinique, $C^4H^6O^4 = \begin{matrix} CH^2-CO.OH \\ \vert \\ CH^2-CO.OH \end{matrix}$	180°
Acide isosuccinique $C^4H^6O^4 = \begin{matrix} CH^3 \\ \vert \\ CH < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \end{matrix}$	129°,5
Acide pyrotartrique, $C^5H^8O^4 = C^3H^{6''} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	112°
Acide adipique, $C^6H^{10}O^4 = C^4H^{8''} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	145°
Acide pimélique, $C^7H^{12}O^4 = C^5H^{10''} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	114°
Acide subérique, $C^8H^{14}O^4 = C^6H^{12''}(CO.OH)^2$	140°
Acide azaléique $C^9H^{16}O^4 = C^7H^{14''}(CO.OH)^2$	106°
Acide sébacique, $C^{10}H^{18}O^4 = C^8H^{16''}(CO.OH)^2$	128°
Acide brassylique $C^{11}H^{20}O^4 = C^9H^{18''}(CO.OH)^2$	108°,5
Acide roccellique $C^{17}H^{32}O^4 = C^{15}H^{30''}(CO.OH)^2$	132°

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^4$:

Acide maléique $C^4H^4O^4$	130°
Acide fumarique $C^4H^4O^4$	200°
Acide isofumarique $C^4H^4O^4$	»
Acide itaconique $C^5H^6O^4$	161°
Acide mésaconique $C^5H^6O^4$	208°
Acide citraconique $C^5H^6O^4$	80°
Acide paraconique $C^5H^6O^4$ (*)	70°
Acide muconique $C^6H^8O^4$ (*)	195°
Acide oxybénoléique $C^{22}H^{40}O^4$	90°

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^4$:

Acide aconique $C^5H^4O^4$ (*)	154°

ÉTUDE DES ACIDES LES PLUS IMPORTANTS DE CE GROUPE.

Acide oxalique, $C^2H^2O^4$. — L'acide oxalique, premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n-2}O^4$,

(*) La basicité des acides paraconiques, muconique et aconique n'est pas suffisamment fixée; jusqu'ici on n'a pu obtenir que des sels contenant un atome de métal monatomique. Il se peut par conséquent que ces acides ne soient réellement *que monobasiques*.

a une molécule beaucoup moins stable que ses homologues, et, par suite jouit de propriétés particulières.

Préparation. — L'acide oxalique prend naissance toutes les fois que l'on oxyde fortement une substance organique. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à faire bouillir du sucre avec de l'acide azotique concentré, à évaporer la solution et à faire cristalliser le résidu. On peut aussi extraire cet acide de plusieurs végétaux du genre *rumex* et d'*oxalis*, dans lesquels il existe à l'état de sels acides. Enfin on l'extrait de l'oxalate de potassium qui se produit en quantité notable, lorsqu'on soumet la cellulose impure (sciure de bois) à l'action de la potasse fondue.

L'acide oxalique se produit encore dans une foule de réactions :

1° Dans l'action de la potasse sur l'éthane perchloré.

$$\underset{\text{Éthane perchloré.}}{\begin{matrix}CCl^3\\|\\CCl^3\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{8\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{6\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} + \underset{\text{Oxalate de potassium.}}{\begin{matrix}CO.OK\\|\\CO.OK\end{matrix}}$$

2° Lorsqu'on chauffe un formiate avec de la potasse.

$$\underset{\text{Deux molécules de formiate potassique.}}{\begin{matrix}CHO.OK\\CHO.OK\end{matrix}} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Oxalate potassique,}}{\begin{matrix}CO.OK\\|\\CO.OK\end{matrix}}$$

3° Dans la réaction de l'eau sur le cyanogène.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix}CAz\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Oxalate d'ammonium.}}{\begin{matrix}CO.OAzH^4\\|\\CO.OAzH^4\end{matrix}}$$

Cette réaction est entièrement analogue à celle en vertu de laquelle l'acide cyanhydrique se change en acide formique et en ammoniaque sous l'influence de l'eau.

4° M. Berthelot a obtenu de l'acide oxalique en oxydant l'acétylène par une solution de permanganate de potassium à la température ordinaire.

$$\underset{\text{Acétylène.}}{\begin{matrix}CH\\||\\CH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

5° L'acide oxalique prend encore naissance dans l'oxydation de l'acide acétique et de l'acide glycolique.

Propriétés. — 1° L'acide oxalique cristallise en prismes incolores qui appartiennent au système clinorhombique. Il contient deux molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°; l'eau et l'alcool le dissolvent aisément.

2° L'acide oxalique est bibasique et forme, par suite, comme ses homologues, des sels acides et des sels neutres, des éthers neutres et acides, et deux amides; il peut, en outre, former des sels quadriacides résultant de la justaposition d'une molécule d'acide oxalique et d'une molécule d'un bioxalate; tel est le quadroxalate de potassium $\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\KH\end{matrix}\right\}O^2\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Ces derniers corps doivent être considérés non comme des combinaisons atomiques, mais comme des combinaisons moléculaires analogues aux composés qui renferment de l'eau de cristallisation.

3° L'anhydride oxalique ne peut pas exister. Dans toutes les circonstances où il tendrait à se produire, il se dédouble en oxyde de carbone et anhydride carbonique. Aussi tous les corps avides d'eau transforment-ils l'acide oxalique en un mélange de ces deux gaz.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

4° Le chlore et le brome s'emparent de l'hydrogène de l'acide oxalique, et de l'anhydride carbonique prend naissance.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2}$$

Les agents d'oxydation agissent de même; seulement, dans ce cas, il se forme de l'eau au lieu d'acide chlorhydrique.

5° L'hydrogène naissant développé au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu, le convertit en acide glycolique.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

Dans cette *réaction*, il se forme comme terme intermédiaire, de

l'acide glyoxylique CHO — CO.OH (*voy.* Appendice aux aldéhydes).

6° L'acide oxalique chauffé avec de la chaux donne du carbonate de calcium et dégage de l'hydrogène.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chaux.}}{2CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}}$$

7° Les oxalates dégagent de l'oxyde de carbone lorsqu'on les calcine, et laissent un résidu de carbonate.

$$\underset{\text{Oxalate calcique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\Ca\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Oxyde. de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Carbonate calcique.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2}$$

8° La tendance de l'acide oxalique à perdre son hydrogène, soit à l'état d'eau, soit à l'état d'acide chlorhydrique, en fait un agent réducteur. Il précipite l'or de son chlorure. Toutefois, son pouvoir réducteur est moins fort que celui de l'acide formique. Ce dernier, en effet, réduit le chlorure de platine que l'acide oxalique ne réduit pas. On peut mettre à profit ces propriétés de l'acide oxalique et de l'acide formique pour séparer l'or du platine.

9° Lorsqu'on soumet l'acide oxalique ou un oxalate à l'action du perchlorure de phosphore, on n'obtient pas le chlorure d'oxalyle $C^2O^{2''}Cl^2$, ce corps n'est pas stable, mais il se forme de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone. En substituant l'éthyloxalate de potassium à l'oxalate, M. Henry est arrivé à préparer un chlorure de l'acide éthyloxalique.

$$\underset{\text{Acide éthyloxalique.}}{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CO.OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Chlorure d'éthyloxalyle.}}{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CO.Cl\end{matrix}}$$

ACIDES TRIATOMIQUES

Ces acides dérivent des alcools triatomiques, par oxydation ; le remplacement de H^2 par O donne un acide triatomique monobasique qui renferme dans sa molécule un groupe carboxyle $\overset{|}{C}O.OH$ et deux groupes alcooliques ; les acides qui résultent de la substitution de O^2 à H^4 sont triatomiques et bibasiques, ils renferment *deux groupes* $\overset{|}{C}O.OH$ et un groupe alcoolique ; enfin les acides

qui résultent de la substitution de O^5 à H^6 sont triatomiques et tribasiques, ils contiennent trois groupes $\overset{|}{C}O.OH$. Les groupes alcooliques des acides triatomiques, mono et bibasiques peuvent être primaires $\overset{|}{C}H^2.OH$, secondaires $\overset{|}{C}H.OH$ ou tertiaires $-\overset{|}{\underset{|}{C}}.OH$ et à l'oxydation ces acides se comporteront d'une manière différente, suivant la nature des groupes ou du groupe alcoolique qui existe dans leur molécule. Il est inutile d'insister, nous savons comment les différents groupes alcooliques se modifient par l'oxydation.

ACIDES TRIATOMIQUES ET MONOBASIQUES

Ces acides contiennent toujours quatre atomes d'oxygène.

On n'en connaît qu'un petit nombre. 1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^4$: L'acide glycérique $C^3H^6O^4$ obtenu dans l'oxydation de la glycérine.

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + \left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Glycérine. Oxygène. Eau. Acide glycérique.

	Points de fusion
L'acide dioxybutyrique $C^4H^8O^4 = C^3H^5(OH)^2CO.OH$. . .	»
L'acide dioxypalmitique $C^{16}H^{32}O^4$.	115°
L'acide turpétholique $C^{16}H^{32}O^4$.	88°
L'acide isodioxystéarique $C^{18}H^{36}O^4$.	126°

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^4$:

L'acide palmitoxylique $C^{16}H^{28}O^4$.	64°
L'acide stéaroxylique $C^{18}H^{32}O^4$.	115°
L'acide dioxybénoléique $C^{22}H^{40}O^4$.	90°

Les acides triatomiques et monobasiques n'ont été l'objet d'aucune étude approfondie. On sait seulement que dans leur double décomposition avec les bases, ils n'échangent qu'un seul atome d'hydrogène contre des métaux positifs.

Si l'on traite ces acides par le perchlorure de phosphore, et qu'ils puissent résister à l'action de ce réactif énergique, ils donnent des trichlorures ; l'acide glycérique par exemple fournit le chlorure $C^3H^3OCl^3$ que l'eau décompose en acide chlorhydrique et acide bichloro-*propionique*.

$$\underset{\text{Chlorure de glycéryle (inconnu).}}{C^3H^5OCl^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Acide bichloropropionique.}}{C^3H^4Cl^2O^2}$$

En effet, des trois hydrogènes typiques qui forment les trois groupes OH, auxquels le chlore pourrait se substituer, un seul est basique, les deux autres sont alcooliques. Or les chlorures organiques dans lesquels le chlore est substitué aux résidus OH qui renferment de l'hydrogène alcoolique, ne sont pas décomposables par l'eau, tandis que ceux dans lesquels le chlore est substitué aux résidus OH qui contiennent de l'hydrogène basique, sont susceptibles, sous l'influence de l'eau, de reprendre le résidu OH en échange de leur chlore.

Il est également probable qu'en opérant sur ces trichlorures comme on a opéré sur le chlorure de lactyle, on obtiendrait des éthers mono, bi, tri-alcooliques ; que de plus, on pourrait obtenir deux éthers bialcooliques et deux éthers mono-alcooliques isomères, les uns neutres, les autres acides.

En un mot, l'acide glycérique doit pouvoir donner naissance à des dérivés analogues à ceux que fournit l'acide lactique, plus nombreux seulement, puisqu'il possède trois atomes d'hydrogène typique, tandis que l'acide lactique n'en renferme que deux.

ACIDES TRIATOMIQUES ET BIBASIQUES

On n'a encore obtenu aucun acide de cet ordre, par l'oxydation directe des alcools qui leur correspondent. Mais on en connaît plusieurs, qui ont été obtenus dans diverses réactions.

Ce sont :

L'acide tartronique fusible à 160°, $C^3H^4O^5 = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$, obtenu par la décomposition spontanée de l'acide nitrotartrique ; l'acide malique $C^4H^6O^5$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide monobromo-succinique, et qui existe d'ailleurs dans beaucoup de produits végétaux ; l'acide isomalique $C^4H^6O^5$, qui fond à 149° et trois acides homologues de l'acide malique et possédant la formule brute $C^5H^8O^5$: les acides itamalique, mésamalique et oxy*pyrotartrique* normal. On a obtenu les deux premiers en fixant

d'abord l'acide chlorhydrique sur les acides itaconique, mésaconique et décomposant l'acide pyrotartrique chloré, qui prend naissance, par l'eau.

$$\underset{\text{Acide ita- ou mésaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Acides pyrotartriques chlorés.}}{C^5H^7ClO^4}$$

$$\underset{\text{Acides pyrotartriques chlorés.}}{C^5H^7ClO^4} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acides oxypyrotartriques.}}{C^5H^7(OH)O^4}$$

L'acide citraconique doit fournir théoriquement le même acide oxypyrotartrique que l'acide mésamalique.

Quant à l'acide oxypyrotartrique normal, M. Simpson l'a préparé en faisant bouillir la dicyanhydrine glycérique avec la potasse.

$$\underset{\text{Dicyanhydrine glycérique.}}{\begin{matrix}CH^2-CAz\\|\\CH.OH\\|\\CH^2-CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Oxypyrotartrate normal de potassium.}}{\begin{matrix}CH-CO^2.K\\|\\CH.OH\\|\\CH^2-CO^2K\end{matrix}}$$

Quant à la dicyanhydrine elle se forme lorsqu'on fait agir le cyanure de potassium sur la dichlorhydrine glycérique.

Les formules suivantes rendent compte de l'isomérie des trois acides $C^5H^8O^5$.

$$\underset{\text{Acide oxypyrotartrique corresp. à l'acide pyrotartrique normal. Fond à 135°.}}{\begin{matrix}CO^2.H\\|\\CH^2\\|\\CH.OH\\|\\CH^2\\|\\CO^2H\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide itamalique. Fond à 62°.}}{\begin{matrix}H^3C\ CO^2H\\\vee\\C.OH\\|\\CH^2\\|\\CO^2H\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide mésamalique. Fond à 60°.}}{\begin{matrix}H^3C\ CO^2H\\\vee\\CH\\|\\CH.OH\\|\\CO^2H\end{matrix}}$$

Acides oxypyrotartriques correspondant à l'acide secondaire.

Nous ne nous occuperons que de l'acide malique, qui est le seul acide bien étudié de ce groupe.

Acide malique $C^4H^6O^5 = \begin{matrix} CO.OH \\ CH.OH \\ CH^2 \\ CO.OH \end{matrix}$. — Préparation. — 1° L'acide malique peut être préparé synthétiquement au moyen de l'oxyde d'argent humide et de l'acide monobromo-succinique.

$$2\left[\begin{matrix} CO.OH \\ CH.Br \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}\right] + \begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\Big\}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O = 2\left[\begin{matrix} CO^2H \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}\right] + 2\left(\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\Big\}\right)$$

Acide bromosuccinique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Acide malique. — Bromure d'argent.

Ce mode de préparation, fort intéressant au point de vue de la théorie, n'a aucune utilité pratique.

2° On peut encore obtenir l'acide malique en faisant agir l'acide azoteux sur l'asparagine (malo-amine-amide) ou sur l'acide aspartique (amine malique ou acide amido-succinique).

$$C^2H^{3\prime\prime}\begin{cases} CO.AzH^2 \\ AzH^2 \\ CO.OH \end{cases} + 2\left(\begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\Big\}\right)$$

Asparagine. — Acide azoteux. — Azote.

$$+ 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O\right) + C^2H^{3\prime\prime}\begin{cases} CO.OH \\ OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Eau. — Acide malique.

3° L'acide malique prend encore naissance lorsqu'on traite l'acide tartrique par une proportion convenable d'acide iodhydrique.

$$C^4H^6O^6 + 2\left(\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\Big\}\right) = \begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\Big\} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O + C^4H^6O^5$$

Acide tartrique. — Acide iodhydrique. — Iode. — Eau. — Acide malique.

4° L'acide malique existe tout formé dans une foule de végétaux d'où l'on peut le retirer. On l'extrait habituellement des baies de sorbier qui sont fort avantageuses au point de vue du rendement.

On écrase les baies de sorbier non mûres et l'on en extrait le suc. Ce suc clarifié par l'ébullition avec du blanc d'œuf, est mis en digestion avec un léger excès de carbonate de plomb, ajouté par petites portions, tant que dure l'effervescence; il se forme ainsi

divers sels plombiques insolubles, et parmi eux du malate de plomb peu soluble à froid et plus soluble à chaud.

Après que la liqueur est refroidie, on la filtre, on lave à plusieurs reprises le précipité avec de l'eau froide ; puis on le fait bouillir avec de l'eau que l'on filtre toute chaude. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles brillantes de malate de plomb que l'on sépare par le filtre. Le liquide qui recouvrait ces aiguilles est mis de nouveau à bouillir avec le résidu du premier traitement, et l'on continue jusqu'à ce qu'après une dernière ébullition avec ce résidu, il ne laisse plus déposer de malate plombique en se refroidissant.

Le malate de plomb obtenu par ce procédé est réduit en poudre, mis en suspension dans l'eau, et décomposé par un courant d'acide sulfhydrique. A la fin de l'opération, on filtre pour éliminer le sulfure de plomb qui s'est précipité, on porte le liquide filtré à l'ébullition, afin de chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, et l'on évapore à consistance de sirop épais ; ce sirop abandonné à lui-même laisse déposer de l'acide malique cristallisé.

Cet acide malique n'est cependant pas pur, il contient de l'acide tartrique, de l'acide citrique et même du tartrate de calcium. Si on veut le purifier, il faut, au lieu d'évaporer sa solution à consistance sirupeuse, la diviser en deux parties égales dont l'une, après avoir été exactement saturée par l'ammoniaque. est mêlée à l'autre. Il se forme ainsi du bimalate d'ammonium. Ce sel cristallise très-bien et peut être facilement séparé des autres corps, avec lesquels il est mélangé, par deux ou trois cristallisations dans l'eau.

Quand le bimalate ammonique est pur, on le dissout dans l'eau, et l'on précipite sa solution par l'acétate de plomb. Le précipité bien lavé est mis en suspension dans de l'eau à travers laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à décomposition complète, après quoi on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, et on laisse cristalliser.

L'acide malique que l'on retire des baies de sorbier, comme celui qui s'obtient au moyen de l'asparagine ou de l'acide aspartique naturel, dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Celui qui provient de l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide bromosuccinique est au contraire inactif. On obtient aussi un acide malique inactif en traitant par l'acide azoteux l'acide aspartique inactif.

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\\CO^2H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide aspartique inactif. — Acide azoteux. — Azote. — Eau. — Acide malique inactif.

Quant à cet acide aspartique inactif, on le prépare en faisant bouillir, avec de l'acide chlorhydrique, la fumarimide qui se produit lorsqu'on expose du bimalate d'ammonium pendant quelques heures à la température de 160°-200°.

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\\CO.OAzH^4\end{matrix}\right. = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO\\-\\CO\end{matrix}\right\}Az$$

Bimalate ammonique. — Eau. — Fumarimide.

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO\\-\\CO\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\AzH^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Fumarimide. — Eau. — Acide aspartique (malamidique).

Propriétés. La solution aqueuse de l'acide malique actif abandonnée dans un lieu chaud, après avoir été évaporée à consistance de sirop, dépose cet acide, sous forme de mamelons, composés de prismes à 4 ou 6 faces. Il fond à 100° (Pasteur), et ne perd pas de son poids à 120°, sa saveur est fort acide, il est très-soluble dans l'eau, il est même déliquescent.

Sa solution aqueuse dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Saturé par les bases, il tourne tantôt à gauche tantôt à droite. Les acides organiques ou minéraux tendent à faire passer vers la gauche son pouvoir rotatoire.

L'acide malique inactif cristallise avec plus de facilité que celui qui est doué du pouvoir rotatoire ; il est moins soluble dans l'eau, n'est pas déliquescent et ne fond qu'à 133°.

Chauffé à 176° l'acide malique perd une molécule d'eau, et se transforme en deux nouveaux acides ; l'acide maléique et l'acide fumarique $C^4H^4O^4$ (voir p. 313). Ces corps ne sont pas des anhydrides de l'acide malique. Ils sont, en effet, diatomiques, tandis que le premier anhydride de l'acide malique ne saurait avoir une atomicité supérieure à 1. Ils résultent donc d'une décomposition plus profonde, et l'on doit admettre qu'un des atomes d'hydrogène *qui a servi* à former l'eau éliminée, a été fourni par le radical de *l'acide malique.*

L'acide malique peut perdre un atome d'oxygène, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide iodhydrique, et revenir à l'état d'acide succinique; de l'iode est mis en liberté. La raison de ce phénomène est la même que celle de la réduction de l'acide lactique en acide propionique. Probablement il se fait d'abord une iodhydrine malique laquelle au contact d'un excès d'acide iodhydrique, donne de l'iode et de l'acide succinique.

La solution de l'acide malique est très-acide, elle ne peut jamais être saturée complétement par les carbonates terreux, si ce n'est par le carbonate de magnésium; impure, elle se recouvre de moisissures.

La solution de l'acide malique ne précipite ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte, ni les dissolutions d'azotate d'argent ou d'azotate de plomb, mais elle précipite l'azotate mercureux. Avec l'acétate de plomb, elle donne un précipité qui devient cristallin lorsqu'on l'abandonne pendant un certain temps au sein de la liqueur où il a pris naissance. Elle réduit les sels d'or.

Chauffé à la température de 150° avec un excès d'hydrate de potassium, l'acide malique se transforme en acétate et oxalate avec dégagement d'hydrogène.

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Oxalate de potasssium.}}{C^2K^2O^4} + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

Certains ferments le transforment en acide succinique et même en acide butyrique.

L'acide malique renferme deux atomes d'hydrogène remplaçables par les métaux, et peut former une série de sels acides répondant à la formule générale $C^2H^{3'''}\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ et une série de sels neutres dont la formule générale est $C^2H^{3'''}\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\OH\\CO.OM'\end{matrix}\right.$; c'est un acide bibasique. Mais outre ces deux atomes d'hydrogène basique, l'acide malique renferme un troisième atome d'hydrogène relié au carbone au moyen de l'oxygène ; il est triatomique.

Les preuves de la triatomicité de l'acide malique sont nombreuses.

Toutes les fois que l'on introduit un nouvel atome d'oxygène d'addition dans un acide ou dans un alcool, on fait croître d'une

unité l'atomicité de ces corps. L'acide malique dérivé de l'acide succinique diatomique, par addition d'un atome d'oxygène, doit donc contenir un atome d'hydrogène typique de plus que ce dernier ; il doit être triatomique.

On connaît actuellement des éthers maliques bialcooliques neutres, et des éthers monalcooliques acides fonctionnant comme monobasiques ; il est probable que l'on pourra préparer des éthers monalcooliques acides et bibasiques, des éthers bialcooliques acides, et des éthers trialcooliques. On obtiendrait peut-être l'éther trialcoolique en substituant du potassium à l'hydrogène dans l'éther bialcoolique neutre, et en traitant ce produit potassé par un éther iodhydrique.

On est parvenu à remplacer par de l'acétyle l'atome d'hydrogène typique que contiennent encore les éthers bialcooliques de l'acide malique. On arrive à ce résultat en chauffant ces éthers avec du chlorure d'acétyle. De l'acide chlorhydrique se dégage pendant la réaction.

$$\underset{\text{Malate diéthylique.}}{C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^5\\OH\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Malate acéto-diéthylique.}}{C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^3\\OC^2H^3O\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right.}$$

L'acide malique doit aussi pouvoir former plusieurs amides : 1° une triamide neutre ; 2° une diamide neutre et une diamide acide ; 3° une monamide acide monobasique et une monamine acide bibasique. Trois de ces corps sont connus, ce sont : la diamide neutre, que l'on obtient en faisant agir l'ammoniaque sur le malate diéthylique, la diamide acide ou asparagine, qui se trouve dans la nature végétale, et une monamine acide bibasique, l'acide aspartique, qui dérive de l'asparagine par l'action des bases.

ACIDES TRIATOMIQUES ET TRIBASIQUES

On ne connaît avec certitude qu'un très-petit nombre d'acides de cette classe ; les plus importants sont : l'acide aconitique $C^6H^6O^6$ qui existe tout formé dans l'aconit, l'acide chélidonique $C^7H^4O^6$ qu'on a rencontré à l'état de sel calcique dans la grande chélidoine, et l'acide carballylique $C^9H^8O^6$. Ce dernier acide a été obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide aconitique. M. Maxwell

Simpson l'a également préparé synthétiquement en faisant agir la potasse alcoolique sur le tricyanure d'allyle $C^3H^5(CAz)^3$.

$$\begin{array}{l} CH^2-CAz \\ | \\ CH-CAz \\ | \\ CH^2-CAz \end{array} + 3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 3AzH^3 + \begin{array}{l} CH^2-CO^2K \\ | \\ CH-CO^2K \\ | \\ CH^2-CO^2K \end{array}$$

Tricyanure d'allyle. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque. — Carballylate de potassium.

Les caractères du dernier de ces acides, qui fond à 158°, n'ont pas été étudiés, mais on ne saurait douter qu'il ne possède les propriétés : 1° De former deux séries de sels acides et une série de sels neutres ; 2° De former trois séries d'éthers, les uns monalcooliques et acides bibasiques, les autres bialcooliques et acides monobasiques, les derniers trialcooliques et neutres ; 3° De donner naissance à des monamides acides et bibasiques, à des diamides acides et monobasiques et à des triamides neutres.

Il est possible que si, dans l'acide de M. Maxwell Simpson, on substituait un atome de brome à un atome d'hydrogène et qu'on fît agir l'oxyde d'argent humide sur ce corps, on obtînt synthétiquement l'acide citrique.

$$2C^6H^7BrO^6 + Ag^2O + H^2O = 2C^6H^8O^7 + 2AgBr$$

Acide bromo-carballylique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Acide citrique. — Bromure d'argent.

Quant à l'acide aconitique, on peut le retirer de l'*aconitum napellus* où il existe tout formé, mais il est plus avantageux de le préparer en décomposant l'acide citrique par la chaleur. A cet effet, on chauffe de l'acide citrique dans une cornue jusqu'à ce qu'il apparaisse des stries huileuses dans le récipient. On arrête alors l'opération, on dissout le résidu que la cornue renferme dans cinq fois son poids d'alcool absolu, et l'on soumet la liqueur à l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Quand cet acide a cessé d'être absorbé, on précipite le liquide par l'eau, il se forme une couche huileuse d'éther aconitique. On saponifie cet éther par un alcali, on précipite la solution alcaline par l'acétate de plomb, et l'on soumet l'aconitate de plomb suspendu dans l'eau à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique. Du sulfure de plomb et de l'acide aconitique prennent naissance, on les sépare par filtration, et l'on évapore le solution d'acide aconitique. Sa constitution est *exprimée par la formule :*

$$\begin{array}{l} CH - CO^2H \\ \| \\ C - CO^2H \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array}$$

L'acide aconitique est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le chauffe, il brunit à 130°, se liquéfie à 140°, et bout déjà à 160°; il se décompose alors en anhydride carbonique et acide itaconique.

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{\begin{array}{l} CH - CO^2H \\ \| \\ C - CO^2H \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide itaconique.}}{\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C - CO^2H \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array}}$$

L'acide aconitique se convertit en acide succinique lorsqu'il est mis, à l'état de sel de calcium, en fermentation avec du fromage.

C'est un acide triatomique et tribasique qui donne deux séries de sels acides et une série de sels neutres.

L'acide chélidonique est également un corps cristallisé ; il forme de longues aiguilles soyeuses. Il donne deux séries de sels acides et une série de sels neutres.

ACIDES TÉTRATOMIQUES

On devrait pouvoir obtenir de tels acides par l'oxydation directe des alcools tétratomiques. De fait, l'érythrite en solution concentrée donne un acide lorsqu'on la traite par le noir de platine, mais cet acide qui est probablement tétratomique n'a point été étudié jusqu'ici.

Théoriquement, il doit exister quatre classes d'acides tétratomiques; des acides monobasiques contenant un groupe carboxyle CO.OH et trois groupes alcooliques, des acides tétratomiques et dibasiques, renfermant deux groupes carboxyles et deux groupes alcooliques; des acides tétratomiques et tribasiques contenant trois carboxyles et un groupe alcoolique, et enfin des acides tétratomiques et tétrabasiques qui possèdent quatre carboxyles dans leur molécule. Les acides tri et tétrabasiques ne pourront correspondre à des alcools tétratomiques normaux, car ceux-ci ne renferment

que deux groupes d'alcool primaire $CH^2.OH$ qui seuls sont susceptibles de fournir du carboxyle par oxydation ; les alcools tétratomiques non normaux, au contraire, peuvent renfermer trois ou quatre groupes $CH^2.OH$ dans leur molécule, et par suite donner naissance à des acides tri et tétrabasiques.

En fait, on connaît cinq acides tétratomiques : un d'entre eux n'est que monobasique, c'est l'acide érythrique $C^4H^8O^5$? ; trois sont bibasiques : c'est l'acide tartrique $C^4H^6O^6$, et les acides citratartrique et itatartrique qu'on a préparés en décomposant par l'eau les combinaisons des acides citraconique et itaconique avec l'acide hypochloreux ; ces deux acides contiennent $C^5H^8O^6$. Le cinquième est tribasique, c'est l'acide citrique $C^6H^8O^7$.

L'acide érythrique dérive de l'érythrite par substitution de O à H^2 ; l'acide tartrique paraît être le second produit d'oxydation de cet alcool et en dériver par substitution de O^2 à H^4.

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|
$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Érythrite.	Acide érythrique.	Acide tartrique.

Acide tartrique. $C^4H^6O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2IV} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 = C^2H^2(OH)^2 \left\{\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}\right.$ —

Il existe plusieurs variétés d'acide tartrique qui diffèrent par leur forme cristalline et par le sens de leur pouvoir rotatoire, ce sont : l'acide tartrique droit ou acide dextro-racémique ; l'acide tartrique gauche ou acide lévo-racémique, l'acide tartrique inactif et l'acide paratartrique ou racémique également inactif.

On a aussi préparé de l'acide tartrique artificiel ; l'acide ainsi obtenu n'est pas une substance unique, mais contient les acides tartrique inactif et paratartrique ; nous en indiquerons plus loin la cause.

L'acide droit ou ordinaire, ainsi nommé par ce qu'il est dextrogyre, se retire de la crème de tartre des tonneaux de vin, qui n'est autre qu'un tartrate acide de potassium $C^4H^5KO^6$. Après avoir purifié ce sel par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, on le dissout une dernière fois, et l'on ajoute à la solution un lait de

chaux ou de la craie en poudre. Dans les deux cas, il se précipite du tartatre neutre de calcium, et du tartrate neutre de potassium reste dissous.

$$\underset{\text{Tartrate acide de potassium}}{2C^4H^5KO^6} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Tartrate neutre de potassium.}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\text{Tartrate neutre de calcium.}}{C^4H^4Ca''O^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Lorsque c'est la craie qu'on emploie, cette réaction s'accompagne d'un violent dégagement d'anhydride carbonique, aussi faut-il n'introduire ce corps que par petites portions successives. On s'arrête quand l'effervescence cesse et que la liqueur est neutre.

On filtre pour séparer le précipité et dans le liquide filtré on verse du chlorure de calcium : la totalité du tartrate de potassium se transforme alors en tartrate de calcium qui se précipite et en chlorure de potassium qui reste dans la liqueur.

$$\underset{\text{Tartrate neutre de potassium.}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{Ca''Cl^2} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2KCl} + \underset{\text{Tartrate de calcium.}}{C^4H^4Ca''O^6}$$

On réunit les deux précipités de tartrate de calcium et on les met en suspension dans de l'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique ; il se produit du sulfate de calcium insoluble et de l'acide tartrique soluble.

$$\underset{\text{Tartrate calcique}}{C^4H^4Ca''O^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SH^2O^4} = \underset{\text{Sulfate calcique.}}{SCaO^4} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

On filtre, on évapore la liqueur filtrée et on l'abandonne ensuite au refroidissement ; l'acide tartrique cristallise en gros cristaux. Ces cristaux sont hémièdres à droite.

L'acide paratartrique se rencontre à l'état de paratartrate acide de potassium dans les crèmes de tartre d'Autriche, de Hongrie, de Saintonge, etc. Après avoir extrait l'acide de ces tartres, comme nous venons de l'indiquer, on peut séparer l'acide paratartrique de l'acide tartrique par des cristallisations répétées. L'acide paratartrique cristallise en petites aiguilles qui se détachent en blanc sur les gros cristaux d'acide tartrique et qu'il est facile d'isoler mécaniquement. L'acide paratartrique s'obtient aussi artificiellement en soumettant à l'action de la chaleur l'éther tartrique ou le tartrate de cinchonine ; M. Jungfleisch a montré récemment que, pour convertir l'acide tartrique droit en acide paratartrique, il suffit de le chauffer pendant plusieurs heures avec un peu d'eau à

175° et de purifier le produit formé, par quelques cristallisations. L'acide paratartrique est sans action sur la lumière polarisée, ses cristaux et ceux de ses sels simples ne présentent pas de facettes hémiédriques.

Lorsqu'on fait cristalliser le paratartrate double de sodium et d'ammonium on trouve un mélange de cristaux dont les uns sont hémièdres à droite, et les autres à gauche. Si l'on sépare mécaniquement ces cristaux et qu'on prépare à l'aide de chacun d'eux l'acide qui leur correspond, on trouve que cet acide n'est plus de l'acide paratartrique, mais bien de l'acide tartrique. Seulement l'acide préparé au moyen des cristaux hémièdres à droite est de l'acide tartrique ordinaire, tandis que celui qui est obtenu à l'aide des cristaux hémièdres à gauche, présente comme le sel dont il provient des facettes hémiédriques tournées vers la gauche, et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière ; c'est l'acide tartrique gauche ou acide lévo-racémique.

Au lieu de faire cristalliser le paratartrate double de sodium et d'ammonium et de séparer mécaniquement les cristaux hémièdres à droite et hémièdres à gauche, il est préférable de faire une dissolution légèrement sursaturée du sel et de placer un cristal du sel double de l'acide tartrique droit dans la liqueur ; l'excès du sel droit contenu dans la solution se dépose alors seul autour du cristal droit, qui grossit et finit par acquérir des dimensions très-grandes ; au bout d'un certain temps, on retire le cristal droit et on le remplace par un cristal hémièdre à gauche ; c'est alors le sel double de l'acide gauche qui cristallise seul. Quand ce cristal n'augmente plus de volume, on le retire, on concentre la solution et l'on commence de nouveau le même cycle d'opérations.

L'acide lévo-racémique ne se détruisant pas par la fermentation, tandis que l'acide tartrique droit se détruit dans ces conditions, on peut encore user de ce moyen pour le préparer. Si l'on fait fermenter de l'acide paratartrique et qu'on extraie l'acide que la liqueur renferme, lorsque la fermentation est terminée, on obtient l'acide lévo-racémique.

Réunis, les acides lévo-racémique et dextro-racémique se combinent avec production de chaleur, en formant de l'acide paratartrique.

L'acide paratartrique a donc une molécule double et doit seulement *son inactivité à ce que* l'action dextrogyre de l'un des groupes

qu'il renferme est neutralisée par l'action contraire de l'autre groupe.

Le paratartrate de cinchonine, sous l'influence d'une température de 170° prolongée pendant quelques heures, se modifie, et l'on peut alors extraire de ce sel l'acide tartrique inactif ; cet acide diffère de l'acide paratartrique en ce que son inactivité est absolue et ne tient pas à une compensation. On ne peut pas le dédoubler en deux autres acides.

Enfin, on est parvenu à produire artificiellement un acide tartrique par différents procédés : 1° en soumettant l'acide dibromosuccinique à l'action de l'oxyde d'argent humide.

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

2° En abandonnant un mélange de glyoxal, aldéhyde du second degré du glycol, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique (Strecker).

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2\left(\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

3° En décomposant l'acide désoxalique (*voy.* Acides pentatomiques) par la chaleur.

$$\underset{\text{Acide désoxalique.}}{C^5H^6O^8} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

4° Debus a trouvé de l'acide tartrique parmi les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'oxalate éthylique.

$$\underset{\text{Deux molécules d'acide oxalique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\\CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big)} = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \underset{\text{Acide tartrique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

L'acide obtenu artificiellement n'a pas d'action sur la lumière polarisée, et il paraît être dans tous les cas un mélange d'acide tartrique inactif avec des quantités variables d'acide paratartrique. M. Jungfleisch, par un travail important, a donné récemment une explication de ce fait. Ce chimiste a trouvé que lorsqu'on chauffe l'acide tartrique droit avec de l'eau, il se convertit en un mélange d'acide paratartrique et d'acide tartrique inactif et qu'il s'établit un équilibre entre ces deux corps, qui varie avec la quantité d'eau employée et avec la température. A 175°, c'est l'acide paratartrique qui se forme en majeure partie; nous avons vu qu'on peut préparer facilement cet acide par ce moyen; à une température plus basse, c'est au contraire l'acide inactif qui se trouve en proportion plus grande dans le produit. Les acides paratartrique et tartrique inactif peuvent donc se convertir l'un dans l'autre, et l'on comprend que toutes les fois qu'on produit l'acide inactif dans une réaction, on obtienne en même temps, suivant la température plus ou moins élevée de l'expérience, une proportion plus ou moins grande d'acide paratartrique.

Comme l'acide paratartrique peut être dédoublé en acides tartrique droit et gauche, on peut donc obtenir artificiellement et de toutes pièces un composé doué du pouvoir rotatoire que pendant longtemps on ne croyait pouvoir être engendré que par les plantes, grâce à un phénomène de vie.

M. Jungfleisch a effectué cette synthèse totale; il est parti du bromure d'éthylène, que nous pouvons préparer au moyen des éléments, il l'a transformé en dicyanhydrine qui, sous l'influence de la potasse, lui a fourni de l'acide succinique (t. II, p. 306). L'acide succinique artificiel, chauffé avec de l'eau et du brome, s'est changé en acide bibromosuccinique qui a été transformé par l'oxyde d'argent en acide tartrique inactif. Finalement, cet acide a été chauffé avec un peu d'eau à 175°, et l'acide paratartrique formé a été dédoublé au moyen du sel double de sodium et d'ammonium en acides tartriques doués du pouvoir rotatoire à droite et à gauche.

Propriétés chimiques de l'acide tartrique. — Les diverses modifications de l'acide tartrique doivent être envisagées comme autant d'états allotropiques d'un même composé. En effet, les propriétés chimiques d'un ordre un peu élevé sont les mêmes pour tous ces corps.

1° L'acide tartrique est tétratomique. En effet, lorsqu'on dessèche à 130° du tartrate basique de plomb $PbO,C^4H^4PbO^6$, une molécule d'eau s'élimine et il se produit un tartrate $C^4H^2Pb^2O^6$ dans lequel quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de plomb, ce métal fonctionnant ici avec une valeur de substitution égale à deux.

2° L'acide tartrique est bibasique : il forme donc avec les métaux positifs deux séries de sels, les uns acides ou mono-métalliques, les autres neutres ou bi-métalliques. Ces sels doivent être représentés par les formules :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\CO.OH\end{matrix}\right. \qquad C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\CO.OM'\end{matrix}\right.$$

Tartrate acide. Tartrate neutre.

3° Lorsqu'on fait réagir un tartrate mono-métallique sur une base polyatomique, comme l'hydrate d'antimoine $\left.\begin{matrix}Sb'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, l'hydrate ferrique $\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$, et même certains acides ou anhydrides acides peu énergiques tels que l'acide borique $\left.\begin{matrix}Bo'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, ou l'anhydride arsénieux As^2O^3; le second atome d'hydrogène basique est remplacé par un groupe oxygéné, et l'on obtient des sels particuliers qui ont reçu le nom d'émétiques. Tels sont :

L'émétique d'antimoine ou émétique ordinaire, ou tartrate antimonico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique borique ou crème de tartre soluble ou tartrate borico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(BoO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique arsénieux ou tartrate arsénioso-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO\ OK\\CO.O(AsO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique arsénique ou tartrate arsénico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(AsO^2)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique de bismuth ou tartrate bismutho-potassique ;

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(BiO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique d'uranium ou tartrate uranico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(UO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique de chrome ou tartrate chromico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK & KO.OC\\CO.O-(Cr^2O^2)''-O.OC\end{matrix}\right\}(HO)^2H^2C^2$$

L'émétique de fer ou tartrate ferrico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK & KO.OC\\CO.O-(Fe^2O^2)''-O.OC\end{matrix}\right\}(HO)^2H^2C^2$$

Dans ces divers émétiques, le potassium peut être remplacé par un autre métal monatomique, ou même par un autre métal diatomique. Toutefois, pour ceux de ces corps qui ne renferment qu'un seul atome de potassium, cette dernière substitution entraîne le doublement de la molécule.

L'émétique d'antimoine (tartre stibié) s'obtient en faisant bouillir pendant une demi-heure un mélange de trois parties d'oxyde d'antimoine et de quatre parties de crème de tartre délayée dans l'eau. On filtre le liquide bouillant ; l'émétique se dépose en cristaux par le refroidissement, ces cristaux correspondent à la formule :

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)'\end{matrix}\right.\right] + H^2O$$

Chauffé à 100°, l'émétique perd son eau de cristallisation.

L'émétique se dissout facilement dans l'eau. L'ammoniaque trouble à peine sa solution lorsqu'elle est étendue, mais, si elle est concentrée et chaude, ce réactif y produit un précipité blanc floconneux d'hydrate antimonieux. La potasse fait naître dans la même solution un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Les acides minéraux, tels que l'acide azotique, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, donnent dans les solutions d'émétique un précipité blanc qui n'est autre qu'un sous-sel d'antimoine.

$$\underset{\text{Émétique.}}{C^4H^4O^6K(SbO)'} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} + \underset{\text{Oxychlorure d'antimoin}}{SbO'Cl}$$

L'acide tannique produit dans les solutions d'émétique un précipité blanc de tannate d'antimoine. C'est le seul acide organique qui jouisse de cette propriété.

En présence de l'émétique, les solutions d'azotate d'argent, d'azotate de calcium, d'azotate de baryum et d'azotate de strontium, donnent de l'azotate potassique en même temps qu'il se précipite un émétique argentique, calcique, barytique, stronzique, etc.

Chauffés à 200°, tous les émétiques perdent de l'eau. Cette eau se forme aux dépens de l'hydrogène typique non basique de l'acide tartrique, et de l'oxygène du radical (SbO)'.

$$\underset{\text{Émétique d'antimoine.}}{C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2(SbO)'\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Émétique desséché.}}{C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO\\O\\O\end{matrix}\right\}Sb'''}$$

Les émétiques desséchés constituent des tartrates tétra-métalliques, dont un seul atome d'hydrogène est remplacé par du potassium, et les trois autres par un élément trivalent.

4° Si l'on maintient de l'acide tartrique en fusion pendant quelque temps, il perd une demi-molécule d'eau et il se produit de l'acide ditartrique $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^{2iv})^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^7$.

Si l'action de la chaleur est maintenue pendant plus longtemps, l'acide tartrique perd une molécule d'eau et donne de l'acide tartrique anhydre $C^4H^4O^5$.

L'acide tartrique anhydre est succeptible d'échanger un atome d'hydrogène contre un atome de métal ; on obtient de telles combinaisons en versant la solution de ce corps dans celle des acétates de calcium, de baryum et de strontium.

Si l'on chauffe l'acide tartrique anhydre à 150° avec un excès de massicot, il perd même une molécule d'eau et donne un sel qui résulte de la substitution de Pb à H^2.

Le premier anhydride tartrique est donc encore un acide diatomique.

5° Lorsqu'on chauffe fortement l'acide tartrique, le groupe tartrique est détruit, de l'eau et de l'anhydride carbonique se dégagent *et il se forme* de l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ ou de l'acide pyro-tar*trique* $C^5H^8O^4$.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^5H^4O^5}$$

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide pyro-tartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

6° Jusqu'ici on n'a obtenu avec l'acide tartrique que des éthers bialcooliques neutres et monalcooliques acides. Il est probable qu'il pourrait en exister plusieurs autres genres.

7° On a substitué, dans les éthers tartriques bialcooliques, deux molécules d'acétyle à deux atomes d'hydrogène, en soumettant ces éthers à l'action du chlorure d'acétyle, ce qui démontre péremptoirement la tétratomicité de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Tartrate diéthylique.}}{C^2H^{2IV}\left\{\begin{matrix} CO^2.C^2H^5 \\ OH \\ OH \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Tartrate diacéto-diéthylique.}}{C^2H^{2IV}\left\{\begin{matrix} CO^2.C^2H^3 \\ O.C^2H^3O \\ O.C^2H^3O \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix}\right.}$$

8° Calciné avec de la potasse caustique, l'acide tartrique se dédouble en acétate et oxalate potassiques.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

9° L'acide tartrique traité par un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide sulfurique, se transforme en un produit de substitution nitré, que l'on nomme acide nitro-tartrique. Ce dernier abandonné à la décomposition spontanée à une température qui ne dépasse pas 30°, donne un acide nouveau, l'acide tartronique, $C^3H^4O^5$ qui est l'homologue inférieur de l'acide malique. (Voy. t. II, p. 320.)

Acides citratartrique et itatartrique $C^5H^8O^6$. Lorsqu'on traite l'acide citraconique ou itaconique par l'acide hypochloreux, on obtient de l'acide citra- ou itamalique chloré.

$$\underset{\text{Acide citraconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{Cl.OH} = \underset{\text{Acide citramalique chloré.}}{C^5H^6Cl(OH)O^4}$$

Ces acides chlorés échangent facilement, sous l'influence de l'eau, l'atome de chlore contre de l'oxhydryle et fournissent les acides *citra- et itatartrique*, homologues de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Acide citra- ou itamalique chloré.}}{C^5H^6Cl(OH)O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Acide citra- ou itatartrique.}}{C^8H^6(OH)^2O^4}$$

M. Kekulé a aussi obtenu l'acide itatartrique en fixant deux atomes de brome sur l'acide itaconique et décomposant l'acide itapyrotartrique bibromé qui prend naissance, par l'oxyde d'argent humide.

L'acide itatartrique cristallise très-difficilement. Soumis à la distillation sèche, il donne de l'anhydride carbonique, de l'eau et de l'acide itapyruvique $C^4H^6O^5$, homologue de l'acide pyruvique.

Acide citrique $C^6H^8O^7 = C^6H^4O^{3\,IV}(OH)^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH.\\CO.OH\end{matrix}\right.$

L'acide citrique s'extrait du jus de citron ; on fait fermenter un peu ce jus pour en séparer les parties mucilagineuses, puis on le sature à chaud par de la craie, et pour plus de facilité on achève la saturation par de la chaux vive. Il se forme un précipité de citrate de calcium qu'on lave à l'eau chaude (ce précipité se dissout à froid) et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique dilué. On sépare par le filtre le sulfate de calcium qui se produit et l'on fait cristalliser l'acide citrique. Jusqu'à ce jour l'acide citrique n'a pas été obtenu synthétiquement.

Propriétés. 1° L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par quatre faces trapézoïdales. Il est incolore, inodore et d'une saveur très-acide. Il se dissout dans les 3/4 de son poids d'eau froide, et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. L'alcool le dissout également; ses cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100°.

2° L'acide citrique précipite la baryte et non la chaux ; toutefois, la solution de citrate de calcium dépose en grande partie ce sel par l'ébullition.

3° L'acide citrique est un acide tétratomique. En desséchant le citrate basique de cuivre $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^{3\,IV})^2\\H^2Cu^3\end{matrix}\right\}O^8, \left.\begin{matrix}Cu''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$, on fait perdre à ce sel deux molécules d'eau, outre son eau de cristallisation, et il se forme deux molécules de citrate $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,IV}\\Cu^2\end{matrix}\right\}O^4$, dans lesquelles Cu^2 tiennent la place de H^4.

4° *L'acide* citrique est tribasique ; il est capable de donner, *avec les métaux*, trois séries de sels : les uns neutres et tri-

métalliques, $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^5\\ HM'^3\end{matrix}\right\}O^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\ CO.OM'\\ CO.OM'\end{matrix}\right.$, les autres bi-métalliques et mono-acides, $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^5\\ H.M'^2H\end{matrix}\right\}O^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\ CO.OM'\\ CO.OH\end{matrix}\right.$, les derniers, enfin, mono-métalliques et bi-acides,

$\left.\begin{matrix}C^6H^4O^5\\ H.M'H^2\end{matrix}\right\}O^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\ CO.OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$. On connait de même trois séries d'éthers citriques qui correspondent à ces trois séries de sels.

5° Il existe aussi des éthers citriques dans lesquels H^3 étant remplacés par des radicaux d'alcool, un quatrième atome d'hydrogène est remplacé par l'acétyle. Ces éthers obtenus comme les éthers tartriques analogues, démontrent que l'acide citrique est tétratomique.

6° La formule de constitution de l'acide citrique est probablement la suivante :

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ HO.C - CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

7° L'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord H^2O, et donne de l'acide aconitique.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6}$$

Ce dernier corps ne saurait être considéré comme un anhydride citrique ; en effet, un tel anhydride serait diatomique et l'acide aconitique a une basicité égale à trois. On est donc obligé d'admettre que l'eau éliminée s'est formée moitié aux dépens du radical, moitié aux dépens de l'hydrogène typique.

7° Lorsqu'on continue à faire agir la chaleur sur l'acide aconitique, de l'anhydride carbonique se dégage, et il se produit un nouvel acide, l'acide itaconique :

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4}$$

Chauffé plus fort, l'acide itaconique perd de l'eau et donne de l'acide pyro-citrique anhydre $C^5H^4O^3$. Celui-ci, dissous dans l'eau, reprend la molécule d'eau qu'il avait perdue; mais, au lieu de retourner à l'état d'acide itaconique, il donne un isomère de ce corps, l'acide citraconique.

Enfin, sous l'influence de l'acide iodhydrique ou de l'acide azotique, l'acide citraconique se transforme en un troisième isomère, l'acide mésaconique.

Nous avons parlé ailleurs des acides aconitique, itaconique, mésaconique et citraconique (*voy.* p. 312 et p. 328).

7° Fondu avec de l'hydrate de potassium, l'acide citrique se transforme en oxalate et en acétate.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2}$$

ACIDES PENTATOMIQUES

On ne connaît avec certitude aucun acide pentatomique.

Peut-être faut-il classer ici un acide tribasique, l'acide désoxalique $C^5H^6O^8$, que M. Lœwig a trouvé parmi les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'oxalate d'éthyle. C'est un acide cristallisé qui forme des sels contenant trois atomes d'un métal monatomique, et qui est probablement pentatomique. Soumis à l'action d'une température de 160°, il se dédouble en anhydride carbonique et acide tartrique.

ACIDES HEXATOMIQUES

On connaît un acide hexatomique et monobasique, l'acide mannitique $C^6H^{12}O^7 = \left.\begin{matrix}C^6H^6O^{vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$ ou $C^5H^{6vi}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\(OH)^5\end{matrix}\right.$, deux acides isomères hexatomiques et bibasiques, l'acide mucique et l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix}C^6H^4O^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$ ou $C^4H^{4vi}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\(OH)^4\\CO.OH\end{matrix}\right.$, et un acide hexatomique et peut-être tribasique l'acide isodulcitique $C^6H^8O^9$.

L'acide mannitique a été obtenu par M. Gorup-Besanez, en oxy*dant la mannite* à l'aide du noir de platine.

L'acide saccharique s'obtient en oxydant la mannite, le sucre de canne, la glucose..., etc., par l'acide azotique. L'acide mucique se prépare en oxydant de la même manière la lactose, la galactose, la dulcite et les gommes.

L'acide isodulcitique se forme dans l'oxydation de l'isodulcite $C^6H^{14}O^6$.

La nature hexatomique de l'acide saccharique et de l'acide mucique ne saurait être douteuse depuis que l'on a obtenu un saccharate de plomb dans lequel H^6 sont remplacés par Pb^5, et qu'on a fait connaître des éthers saccharique et mucique tétracétylés

$$C^4H^{4\,VI}\left\{\begin{array}{l} CO.OC^2H^5 \\ (OC^2H^3O)^4. \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right.$$

AMIDES

Les amides sont aux acides ce que les ammoniaques composées sont aux alcools ; ce sont des corps qui résultent du remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque par un radical acide. Nous suivrons, dans l'étude des amides, la même méthode que nous avons suivie dans l'étude des ammoniaques composées, c'est-à-dire que nous passerons successivement en revue les amides qui correspondent aux acides mono, di, triatomiques, etc.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES MONATOMIQUES

Les acides monatomiques peuvent être envisagés comme contenant le résidu OH uni à un radical monatomique. Ils ne peuvent donc perdre qu'une seule fois le groupe OH, et ne peuvent, par suite, donner naissance qu'à un seul résidu qui est toujours monatomique.

Les radicaux acides monatomiques peuvent se substituer à un, deux ou trois atomes d'hydrogène, dans l'ammoniaque ; il se produit ainsi les amides

$$\text{primaires } \left.\begin{array}{r} R \\ H \\ H \end{array}\right\}Az, \quad \text{secondaires } \left.\begin{array}{r} R \\ R \\ H \end{array}\right\}Az, \quad \text{et tertiaires } \left.\begin{array}{r} R \\ R \\ R \end{array}\right\}Az.$$

Les amides tertiaires sont à peine connues, et jamais on n'a pu obtenir de composés qui appartiennent au type de l'ammonium et

qui renferment quatre radicaux acides : les corps qui, dans la série des amides, correspondraient aux alcalis quaternaires, n'existent donc pas.

Préparation des amides primaires. — Ces corps peuvent être obtenus par quatre procédés différents :

1° On chauffe un sel ammoniacal ; il se sépare une molécule d'eau et il reste une amide. On conçoit ce mode de formation : l'ammonium perd H^2, lesquels s'unissent à l'oxygène typique du sel pour former de l'eau. Il reste donc, d'une part, le groupe AzH^2, c'est-à-dire de l'ammoniaque moins un atome d'hydrogène, et, de l'autre, un radical monatomique qui prend la place de cet atome d'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acétate d'ammonium. — Eau. — Acétamide.

2° On traite un éther composé par l'ammoniaque, il se produit une amide et de l'alcool. Cette réaction est plus ou moins facile ; tantôt elle exige une température élevée, tantôt elle se fait à la température ordinaire.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Propionate d'éthyle. — Ammoniaque. — Alcool. — Propionamide.

3° On fait agir le gaz ammoniac sur un chlorure acide ; il se produit du chlorure d'ammonium et une amide.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorure de butyryle. — Ammoniaque. — Chlorure d'ammonium. — Butyramide.

4° On soumet un anhydride acide à l'action de l'ammoniaque ; il se forme en même temps une amide et un sel ammoniacal.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Anhydride valérique. — Ammoniaque. — Valérate d'ammonium. — Valéramide.

En substituant, dans ces diverses réactions, des ammoniaques

éthylées, méthylées etc..., à l'ammoniaque, on obtient des amides dans lesquelles un second et même les deux autres atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^3H^3O \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az$$

Éthylacétamide. Diméthyl-propionamide.

Préparation des amides secondaires. — On est parvenu à préparer les amides secondaires : 1° en faisant réagir les chlorures acides sur les amides primaires.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Acétamide. Chlorure d'acétyle. Diacétamide. Acide chlorhydrique.

2° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les amides primaires à une température élevée.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right) + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = AzH^4Cl + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Acétamide. Acide chlorhydrique. Chlorure d'ammonium. Diacétamide.

Propriétés des monamides primaires. 1° Chauffées avec de l'eau dans un tube scellé à la lampe, à la température de 200° environ, ces amides absorbent une molécule d'eau et se transforment dans le sel ammoniacal de l'acide dont elles renferment le radical.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O$$

Acétamide. Eau. Acétate d'ammonium.

La même réaction a lieu lorsqu'on chauffe les amides avec des agents hydratants, comme les bases alcalines ou les acides minéraux dilués. Seulement, dans ce cas, au lieu du sel d'ammonium, on obtient les produits de sa décomposition par les réactifs employés. Ainsi, chauffe-t-on l'acétamide avec l'acide sulfurique, il se produit du sulfate ammonique acide et de l'acide acétique : traite-t-on le même corps par la potasse, il se forme de l'acétate de potassium et de l'ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acétamide. Eau. Acide sulfurique. Sulfate acide d'ammonium. Acide acétique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acétamide. Hydrate de potassium. Acétate de potassium. Ammoniaque.

2° Soumises à l'action des chlorures acides, les amides donnent naissance à une amide secondaire, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; traitées par les éthers iodhydriques, elles produisent de l'acide iodhydrique et une ammoniaque mixte, renfermant à la fois un radical d'acide et un radical d'alcool.

3° L'acide azoteux transforme les amides primaires en azote et en eau et fournit l'acide du radical contenu dans l'amide.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Butyramide. Acide azoteux. Azote. Eau. Acide butyrique.

4° Fortement chauffées avec des corps déshydratants, comme l'anhydride phosphorique, ces amides perdent une molécule d'eau et donnent des composés nouveaux qui ont été désignés sous le nom de nitriles. (*Voy.* Éthers cyanhydriques.)

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^9Az$$

Valéramide. Eau. Valéro-nitrile.

Propriétés des amides secondaires. — Ces amides sont encore peu étudiées. Elles sont facilement solubles dans l'ammoniaque, elles sont franchement acides et peuvent échanger leur dernier atome d'hydrogène contre des métaux. Les acides bouillants les dédoublent en acide correspondant et en sel ammoniacal.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + AzH^4Cl$$

Diacétamide. Eau. Acide chlorhydrique. Acide acétique. Chlorure d'ammonium.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES

Nous devons passer séparément en revue les amides des acides diatomiques et monobasiques et celles des acides diatomiques et bibasiques.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Ces acides peuvent engendrer trois classes de composés amidés.

1° Ils peuvent donner des diamides primaires, secondaires et tertiaires, par la substitution de leur radical à une, deux ou trois fois H dans une double molécule d'ammoniaque ;

2° En perdant OH, ils laissent un résidu monatomique, lequel peut se substituer à un, deux ou trois H, dans le type simple AzH^3, et donner des monamides primaires, secondaires et tertiaires. Mais les deux OH de ces acides n'ont pas même valeur, l'un est acide et l'autre alcoolique, et selon que c'est l'un ou l'autre de ces oxhydryles OH qui s'élimine, le résidu est neutre ou acide ; il en résulte que les composés amidés qui renferment ce résidu sont elles-mêmes tantôt neutres, tantôt acides, elles seront dans le premier cas de véritables amides, qui renfermeront encore un OH alcoolique, et dans le second des corps se rapprochant des amines, qui contiendront un OH acide.

Un exemple exprimera mieux notre pensée. L'acide glycolique $\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$ donnera les trois composés amidés[1].

$\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ \vert \\ CO.AzH^2 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ \vert \\ CO.OH \end{array}$	$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ \vert \\ CO.AzH^2 \end{array}$
Amine-amide glycolique.	Monamine glycolique.	Monamide glycolique.

(1) Au lieu de les faire dériver de l'ammoniaque par substitution, on peut considérer les amines et les amides primaires comme l'alcool ou l'acide correspondant dont on a remplacé l'oxhydryle OH par le groupe équivalent AzH^2, reste monatomique de l'ammoniaque. Ainsi on peut exprimer la constitution de l'éthylamine ou de l'acétamide par deux formules en apparence différentes, mais qui sont identiques au fond :

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \\ H \end{array}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^2H^5 - AzH^2 \qquad \left.\begin{array}{l} C^2H^3O \\ H \\ H \end{array}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^2H^3O - AzH^2$$

Éthylamine. Acétamide.

Cette nouvelle manière d'envisager les composés amidés primaires est dans

Ces trois corps, comme l'acide glycolique dont ils dérivent, jouissent de fonctions mixtes. Le premier est une amine-amide, le second un amide-alcool, et le troisième un amine-acide.

Nous pouvons donc établir qu'aux acides diatomiques monobasiques correspondent trois classes de composés amidés.

1° Des amines-amides primaires, secondaires et tertiaires;

2° Des monamines primaires, secondaires et tertiaires acides (acides amidiques);

3° Des monamides primaires, secondaires et tertiaires neutres isomériques avec les précédentes, qui jouiront en même temps de propriétés alcooliques.

L'hydrogène acide des acides amidiques peut être remplacé par des radicaux d'alcools; les éthers de cette nature portent le nom d'*éthers amidiques*.

L'hydrogène alcoolique des monamides peut également être remplacé par des radicaux alcooliques ou par des radicaux acides, et les corps formés sont en même temps des amides et des éthers proprement dits ou des éthers composés.

Les monamides secondaires et tertiaires neutres ne sont pas encore connues.

Les produits de condensation des acides diatomiques et monobasiques étant encore des acides diatomiques et monobasiques, peuvent donner des dérivés amidés analogues à ceux des acides non condensés.

Amines-amides. — On ne connaît que les amines-amides primaires, secondaires et tertiaires correspondant à l'acide glycolique; elles ont été obtenues par M. H. Heintz en faisant agir l'ammoniaque en solution alcoolique sur l'éther monochloracétique; la réaction se passe en deux phases : dans la première, il se forme de la chloracétamide qui, réagissant dans la seconde phase sur l'ammoniaque, engendre l'amine-amide glycolique.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Éther monochloracétique.}}{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Chloracétamide.}}{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

certains cas plus commode et surtout plus simple que l'autre; elle est seule applicable, lorsqu'il s'agit d'établir une formule de constitution et de préciser l'endroit de la molécule où l'azote se trouve fixé. Nous l'emploierons en même temps que l'ancienne, dans ce chapitre et dans les suivants.

2° $$\underset{\text{Chloracétamide}}{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Amine-amide glycolique.}}{\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

Les amines secondaires et tertiaires résultent de l'action de deux ou trois molécules de chloracétamide sur l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Chloracétamide.}}{2\left[\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}\right]} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2\left(\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Diglycolamide-amine.}}{\left[\begin{matrix} CH^2- \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}\right]^2 AzH}$$

$$\underset{\text{Chloracétamide.}}{3\left[\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}\right]} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{3\left(\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Triglycolamide-amine.}}{\left[\begin{matrix} CH^2- \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}\right]^3 Az}$$

M. Heintz a encore obtenu la glycolamide-amine, en chauffant l'acide glycolamidique (glycocolle) à 160° dans un courant de gaz ammoniac sec.

$$\underset{\text{Acide glycolamidique.}}{\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Amide-amine glycolique.}}{\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

Les propriétés de ces trois composés amidés sont très-peu étudiées. On a constaté qu'ils se combinent avec une molécule d'un acide en donnant des sels bien définis.

La glycolamide-amine est peu stable et se dédouble en présence de l'eau facilement en ammoniaque et en acide glycolamidique, en vertu d'une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.

Monamides neutres. On ne connaît que la glycolamide et la lactamide, qui se forment par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides glycolique et lactique.

$$\underset{\text{Glycolide.}}{\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Glycolamide.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Lactide.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Lactamide.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

En remplaçant l'ammoniaque par une monamine primaire ou secondaire on obtient de la glycolamide ou de la lactamide dont un ou les deux atomes d'hydrogène du groupe AzH^2 sont remplacés par un ou deux radicaux alcooliques.

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.AzHC^2H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.Az(CH^3)^2 \end{array}$$

Glycolèthylamide. Lactodiméthylamide.

Ces amides, soumises à l'influence des alcalis caustiques, se dédoublent en sels alcalins de l'acide correspondant et en ammoniaque, ou en amines correspondantes aux radicaux alcooliques qu'elles contiennent.

$$\underset{\text{Lactamide neutre.}}{C^3H^7AzO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^5KO^3} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

L'acide azoteux les transformerait sûrement en acide correspondant, azote et eau.

$$\underset{\text{Glycolamide.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Acide glycolique.}}{C^2H^4O^3}$$

On ne sait pas comment agissent sur elle les déshydratants; il se pourrait qu'ils leurs fissent perdre H^2O et produisissent une imide selon l'équation :

$$\underset{\text{Lactamide.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Lactimide?}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO \end{array}\!\!\Big\rangle AzH}$$

L'hydrogène alcoolique de ces amides peut être remplacé par des radicaux alcooliques ou acides; dans le premier cas il se produit des composés isomériques avec les amides substituées indiquées plus haut.

$$\begin{array}{l} CH^2.OC^2H^5 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OC^2H^5O \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}$$

Éthylglycolamide. Acétolactamide.

On obtient ces corps en traitant les éthers dialcooliques, ou mon-

alcooliques et monacides des acides correspondants par l'ammoniaque.

$$CH^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = C^2H^5.OH + CH^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

Glycolate diéthylique. — Ammoniaque. — Alcool. — Éthylglycolamide.

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\CO.OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = C^2H^5.OH + C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

Acétolactate d'éthyle. — Ammoniaque. — Alcool. — Acétylactamide.

Soumis à l'influence des alcalis, les amides substituées régénèrent l'acide dont ils dérivent et dégagent de l'ammoniaque.

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.OK\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Éthyllactamide. (Lactaméthane). — Potasse. — Éthyl-lactate de potassium. — Ammoniaque.

Monamines acides primaires. — Préparation. — *Premier procédé.* On obtient ces amides en soumettant à l'action de l'ammoniaque les dérivés monobromés ou monochlorés des acides monatomiques de la même série. Ainsi, l'acide glycolamidique s'obtient à l'aide de l'acide chloracétique et de l'ammoniaque, et l'acide oxybutyramidique au moyen de l'ammoniaque et de l'acide bromobutyrique.

$$\begin{matrix}CH^2.Cl\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}CH^2.AzH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide chloracétique. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Acide glycolamidique. (Glycocolle.)

Deuxième procédé. On peut encore préparer ces amines en combinant les aldéhydes à l'ammoniaque, mélangeant avec de l'acide cyanhydrique les produits ainsi obtenus, et soumettant le mélange à l'action de l'acide chlorhydrique. On obtient, dans ces réactions, l'amine d'un acide qui appartient à la série supérieure d'un terme à celle dont on a pris l'aldéhyde. Ainsi, avec l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O, qui appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est l'éthane C^2H^6, on donne naissance à l'acide lactamidique. Celui-ci appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est le propane C^3H^8, homologue supérieur de l'éthane.

$$C^2H^4O + CAzH + H^2O = C^3H^7AzO^2$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Acide lactamidique.

Troisième procédé. L'acide glycolamidique se produit dans l'hy-

dratation de certains corps qui existent tout formés dans les sécrétions animales. Ces corps sont des amides mixtes, qui renferment, outre le radical $C^2H^3O^2$, le radical d'un autre acide. Les agents d'hydradation les dédoublent en cet autre acide et en acide glycolamidique.

$$\begin{array}{l} CH^2.AzH(C^7H^5O) \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}O = \begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^7H^5O \\ H \end{array}\right\}O$$

Acide hippurique. — Eau. — Acide glycolamidique. — Acide benzoïque.

Propriétés. 1° Ces monamines peuvent fonctionner à la manière des acides ou à la manière de l'ammoniaque. Les fait-on agir sur les bases, elles échangent l'atome d'hydrogène acide contre un métal et donnent des sels bien définis; les fait-on agir sur un acide, elles s'y combinent directement à la manière de l'ammoniaque et produisent également des sels bien définis, capables de former avec les sels métalliques un grand nombre de sels doubles.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{r} K \\ H \end{array}\right\}O = CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OK \end{array}\right. + H^2O$$

Acide glycolamidique. (Glycocolle). — Potasse. — Glycolamidate de potassium. — Eau.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OH \end{array}\right. + HCl = CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2.HCl \\ CO.OH \end{array}\right.$$

Glycocolle. — Acide chlorhydrique. — Chlorhydrate de glycocolle.

2° Les amines dérivées des acides diatomiques et monobasiques résistent à l'action des alcalis ; elles ne sont pas décomposées en ammoniaque et acide correspondant.

3° Soumises à l'action de l'acide azoteux, ces amines donnent un dégagement d'azote; de l'eau est mise en liberté, et l'acide auquel l'amine correspond devient libre.

$$\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} AzO \\ H \end{array}\right\}O = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r} Az \\ Az \end{array}\right\}$$

Glycocolle. — Acide azoteux. — Acide glycolique. — Eau. — Azote.

4° Chauffées à une température élevée dans un courant de gaz chlorhydrique, les monamines des acides diatomiques et monobasiques perdent une molécule d'eau et se transforment en une monamide dans laquelle H^2 sont remplacés par un radical diato*mique à la fois* acide et alcoolique.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO \end{array} \Big\rangle AzH$$

Acide lactamidique. Eau. Lactimide.

5° Les acides amidiques peuvent donner naissance à des éthers, résultant de la substitution d'un radical alcoolique à leur hydrogène acide. On obtient de telles combinaisons, qui ne sont étudiées que dans la série glycolique, en chauffant l'acide amidique avec l'alcool dont on veut obtenir l'éther.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right.$$

Acide glycolamidique. Alcool. Eau. Glycolamidate d'éthyle.

Les mêmes éthers se forment plus facilement par l'action de l'iodure d'un radical alcoolique sur le sel d'argent de l'acide amidique.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OAg \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} CH^3 \\ I \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} Ag \\ I \end{array}\right\} + CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OCH^3 \end{array}\right.$$

Glycolamidate d'argent. Iodure de méthyle. Iodure d'argent. Glycolamidate de méthyle.

6° On connaît aussi des dérivés alcooliques isomériques avec les éthers amidiques qui résultent du remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe AzH^2 par un radical alcoolique.

Cette substitution peut aussi se faire deux fois, ou peut avoir lieu par un radical acide.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH.CH^3 \\ CO.OH \end{array}\right., \quad CH^2\left\{\begin{array}{l} Az(C^2H^5)^2 \\ CO.OH \end{array}\right., \quad CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH(C^7H^5O \\ CO.OH \end{array}\right. (*).$$

Acide méthylglycolamidique. Acide diéthylglycolamidique. Acide benzoylglycolamidique.

On obtient les composés alcooliques en faisant agir une monamine primaire ou secondaire sur un acide monatomique monochloré ou monobromé.

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2(CH^3.AzH^2) = \left.\begin{array}{r} CH^3.AzH^3 \\ Cl \end{array}\right\} + \begin{array}{l} CH^2.AzH.CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide chloracétique. Méthylamine. Chlorhydrate de méthylamine. Acide méthylglycolamidique.

(*) Le benzoyle C^7H^5O est le radical de l'acide benzoïque $C^7H^5O.OH$, acide aromatique monatomique.

L'acide méthyl-glycolamidique ou méthyl-glycocolle, avant que sa nature fût connue, avait été obtenu dans le dédoublement de la créatine et avait été désigné par le nom de *sarcosine*.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{COH^4Az^2} + \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2}$$

Quant à l'acide benzoyl-glycolamidique ou benzoyl-glycocolle, il prend naissance lorsqu'on chauffe à 160° la benzamide avec l'acide chloracétique.

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Benzamide.}}{Az\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H^2 \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide benzoylglycolamidique.}}{\begin{matrix} CH^2.AzH.C^7H^5O \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Cet acide est identique avec l'acide hippurique, qui se trouve dans l'urine, surtout dans celle des herbivores.

Monamines acides secondaires et tertiaires. — Ces corps ont été peu étudiés, on sait seulement, par les recherches de M. Heintz, qu'ils se produisent en même temps que les monamines primaires, lorsqu'on prépare celles-ci par le premier procédé que nous avons indiqué. Ces amines contiennent naturellement un nombre d'atomes d'hydrogène basique égal au nombre de résidus introduits dans la molécule de l'ammoniaque ; les amines secondaires sont donc bibasiques et les amines tertiaires, tribasiques.

Le mode de formation de ces composés est exprimé par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{2(CH^2Cl-CO^2H)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2AzH^4Cl} + \underset{\text{Acide diglycolamidique.}}{Az\left\{\begin{matrix} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \\ H \end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{3(CH^2Cl-CO^2H)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4AzH^4} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{3AzH^4Cl} + \underset{\text{Acide triglycolamidique.}}{Az\left\{\begin{matrix} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \end{matrix}\right.}$$

Nomenclature et énumération des monamines des acides diatomiques et monobasiques. — La nomenclature de ces corps varie suivant la manière dont on les considère. Si on les envisage comme des dérivés amidés des acides diatomiques, on peut les dénommer, *avec M. H. Heintz*, en ajoutant la désinence amidique au nom de

l'acide dont ils renferment les éléments. En faisant précéder ce nom par les particules *mono*, *di* ou *tri*, on indique de plus si l'amine est du premier, du second ou du troisième degré ; la particule *mono* peut se supprimer.

D'après ces règles, les trois amines acides dérivées de l'acide glycolique se nomment : acide glycolamidique, acide diglycolamidique, acide triglycolamidique.

C'est cette nomenclature que nous avons adoptée.

Si, au contraire, on les considère comme dérivant des acides monatomiques par substitution du groupe AzH^2 à un atome d'hydrogène de l'acide, ce qui conduit à la même formule de constitution, on peut les dénommer en ajoutant la désinence *amique* aux noms des acides monatomiques de la même série, ou bien en faisant précéder ces noms par la particule *amido*. D'après ce principe, on a appelé le glycocolle, acide acétamique ou amidoacétique. Dans la série grasse, cette nomenclature n'a guère été adoptée, mais comme nous verrons plus tard, elle est très en usage dans la série aromatique pour désigner les monamines des acides diatomiques et monobasiques.

Les corps actuellement connus de ce groupe sont les suivants :

Acide glycolamidique (syn. glycocolle, acide acétamique).	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - CH^2)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide diglycolamidique.	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - CH^2)^2\\ H\end{matrix}\right\} Az$
Acide triglycolamidique.	$(CO^2H - CH^2)^3 \} Az$
Acide lactamidique (syn. alanine).	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^2H^4)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide oxybutyramidique.	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^3H^6)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide oxyvaléramidique	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^4H^8)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide oxycaproamidique (syn. leucine). .	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^5H^{10})\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$

L'acide glycolamidique a été nommé aussi sucre de gélatine, parce qu'il a une saveur sucrée et qu'il se produit lorsqu'on soumet la gélatine à l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique.

La leucine est un produit de dédoublement des matières albuminoïdes, et se rencontre dans l'économie animale; elle est très abondante dans le pancréas.

On a aussi préparé une amide de l'acide diglycolique, en traitant l'éther éthylique de cet acide par l'ammoniaque, cette amide perd de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe, et se convertit en diglycolimide.

$$\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ O'' \\ AzH^2 \end{matrix}\right. = \begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} - \\ O'' \\ - \end{matrix}\right\} AzH + AzH^3$$

Diglycolamide. Diglycolimide. Ammoniaque.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES.

Le radical diatomique de ces acides peut se substituer à deux quatre ou six atomes d'hydrogène dans le type ammoniaque doublé. Il peut aussi se substituer à deux H dans le type ammoniaque simple ; de là des diamides primaires, secondaires et tertiaires et des monamides renfermant un radical diatomique. Ces dernières ont reçu le nom d'*imides*

En second lieu, un acide diatomique et bibasique peut, en perdant OH, donner naissance à un résidu monatomique, lequel, substitué à H, à H^2 ou à H^3 dans l'ammoniaque simple, donnera des monamides primaires, secondaires et tertiaires.

Monamides. Dans les acides bibasiques les deux atomes d'hydrogène typique sont tous deux fortement basiques. Quel que soit l'atome éliminé dans le groupe OH, celui qui reste a donc toujours des propriétés basiques. Par conséquent le résidu monatomique est toujours identique à lui-même, et sa substitution à l'hydrogène de l'ammoniaque ne peut donner naissance qu'à une seule série d'amides, au lieu de produire deux séries de composés amidés isomères, comme nous avons vu que c'est le cas avec les acides diatomiques et monobasiques.

On ne connait encore que les amides primaires de cet ordre.

Préparation. — *Premier procédé* On obtient ces amides en distillant avec précaution un sel ammoniacal acide.

$$\left.\begin{matrix} (HO - C^2O^{2''})' \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O = H^2O + \left.\begin{matrix} (HO - C^2O^{2''})' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

Oxalate acide d'ammonium. Eau. Acide oxamique.

Deuxième procédé. On les obtient encore en décomposant les diamides par une quantité d'alcali inférieure de moitié à celle qui serait nécessaire pour en amener la décomposition complète.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + \left.\begin{matrix}(KO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az$$

Oxamide. Potasse. Ammoniaque. Oxamate de potassium.

Troisième procédé. On fait bouillir une imide avec de l'eau.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\Ag\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(AgO-C^4H^4O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az$$

Succinimide argentique. Eau. Succinamate d'argent.

Propriétés. 1° Les monamides de cette classe fonctionnent toutes comme des acides monatomiques.

2° Comme elles ne diffèrent d'un sel ammoniacal acide que par les éléments d'une molécule d'eau, elles peuvent, sous les influences hydratantes se transformer en ce sel ammoniacal acide.

$$\left.\begin{matrix}(HO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(HO\cdot C^2O^{2''})'\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$$

Acide oxamique. Eau. Oxalate acide d'ammonium.

Lorsque les agents d'hydratation dont on fait usage sont un acide ou un alcali, au lieu d'un sel acide d'ammonium, on obtient les produits de sa décomposition par l'agent employé.

3° Les agents de déshydratation, comme l'acide phosphorique anhydre, font perdre de l'eau à ces corps et les transforment en imides.

$$\left.\begin{matrix}(HO-C^4H^4O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acide succinamique. Eau. Succinimide.

4° L'acide azoteux détermine dans la solution de ces amides un dégagement d'azote, une molécule d'eau s'élimine et il se produit l'acide dont l'amide renferme les éléments.

$$\left.\begin{matrix}(HO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide oxamique. Acide azoteux. Eau. Azote. Acide oxalique.

Nomenclature. On dénomme ces corps en remplaçant la terminaison du nom de l'acide dont ils dérivent par la désinence *amique*. Ainsi l'on dit : acide oxamique, acide succinamique, etc.

Diamides. On n'a préparé jusqu'à ce jour que des diamides primaires.

Préparation. — *Premier procédé.* On soumet à une distillation ménagée un sel neutre d'ammonium.

$$\underset{\text{Oxalate neutre d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Oxamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Deuxième procédé. On traite un éther neutre par l'ammoniaque aqueuse; il se produit une diamide et un alcool.

$$\underset{\text{Succinate diéthylique.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Succinamide.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Troisième procédé. On fait agir un chlorure de radical acide sur le gaz ammoniac sec.

$$\underset{\text{Chlorure d'un radical acide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\Cl^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4AzH^3} = \underset{\text{Chlorure ammonique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Diamide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Ces trois procédés sont identiques aux trois premiers que nous avons indiqués à l'occasion des monamides primaires dérivées d'acides monatomiques.

Quatrième procédé. Par l'action de l'ammoniaque sur les imides.

$$\underset{\text{Imide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Diamide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Propriétés. 1° Ces amides peuvent absorber de l'eau et se transformer en sels neutres d'ammonium.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Oxalate neutre d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2}$$

Si l'on se sert d'un acide ou d'un alcali comme moyen d'hydratation, on obtient les produits de décomposition du sel ammoniacal par ces agents.

2° Traités par une quantité de base moitié moindre que celle qui serait nécessaire à leur décomposition complète, ces corps donnent de l'ammoniaque et le sel alcalin d'une amide acide.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Oxamate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}(KO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

3° Il est probable que sous l'influence des moyens de déshydratation, ces amides perdraient deux molécules d'eau et se transforme-

raient en nitriles identiques ou isomères avec les éthers cyanhydriques des glycols inférieurs de deux termes dans la série. En effet, nous avons vu que, lorsqu'on fait agir un alcali sur les dicyanhydrines des glycols, on obtient des acides diatomiques et bibasiques appartenant à des séries supérieures de deux termes à celles des glycols dont on a employé les dicyanhydrines. Toutefois la déshydratation directe des diamides n'a été effectuée que sur l'oxamide; chauffé avec de l'anhydride phosphorique, ce corps donne du cyanogène.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Cyanogène libre.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}}$$

4° Chauffées seules, les diamides perdent de l'ammoniaque et se transforment en imides.

$$\underset{\text{Succinamide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^4 \end{matrix}\right\}Az^2} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Succinimide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\}Az}$$

5° L'acide azoteux régénère l'acide d'où dérive l'amide, en même temps qu'il se produit de l'eau et de l'azote.

$$\underset{\text{Succinamide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^4 \end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{2\left(\begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide succinique.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Azote.}}{2\left(\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)}$$

Imides. — Préparation. — *Premier procédé.* On obtient les imides en décomposant les diamides par la chaleur (voir plus haut).

Deuxième procédé. On les obtient encore en déshydratant les amides acides.

$$\underset{\text{Amide acide.}}{\left.\begin{matrix} (HO-R'')' \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Imide.}}{\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\}Az}$$

Troisième procédé. On peut aussi préparer les imides en faisant agir l'ammoniaque sur l'anhydride d'un acide diatomique et bibasique.

$$\underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^2.O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Succinimide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Propriétés. 1° Les imides contiennent encore un atome d'hydrogène remplaçable par des radicaux acides ou alcooliques.

2° Sous l'influence des agents d'hydratation, les imides donnent les mêmes produits que les amides acides. Mais elles absorbent pour cela une quantité d'eau double.

$$\underset{\text{Amide acide.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Sel acide d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ AzH^4\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Imide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\ H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Sel acide d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ AzH^4\end{matrix}\right\}O}$$

3° Dans des conditions convenables, les imides absorbent de l'ammoniaque et se transforment en diamides.

$$\underset{\text{Imide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\ H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Diamide(*).}}{\left.\begin{matrix}R''\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Amides renfermant des radicaux alcooliques. Lorsque, dans la préparation des diamides, on substitue une ammoniaque composée à l'ammoniaque ordinaire, on obtient des amides qui renferment des radicaux d'alcools.

$$\underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Éthylamine.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Diéthyl-oxamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

De même, en substituant les sels des monamines primaires aux sels ammoniacaux, dans la préparation des monamides acides (p. 354, *premier procédé*), on obtient des monamides acides qui renferment des radicaux alcooliques.

$$\underset{\text{Sel acide d'éthyl-ammonium.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ (C^2H^5)H^3Az\end{matrix}\right\}O} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Monamide monéthylique.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az}$$

(*) Les imides dérivent des amides acides par élimination d'eau comme les nitriles dérivent par élimination d'eau des amides neutres. Or les nitriles fixent l'hydrogène naissant en donnant des ammoniaques composées. On pouvait supposer par analogie que l'hydrogène naissant se fixerait aussi sur les imides. Mais M Oppenheim et moi nous sommes assurés que ce phénomène ne se produit *pas*. Ce résultat négatif s'explique facilement aujourd'hui, qu'on connaît la constitution des deux classes de corps : dans les nitriles comme nous le verrons, l'atome

On obtient des corps de même composition que ces derniers, mais neutres, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur un éther dialcoolique employé en excès.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + AzH^3 = \left.\begin{matrix}(C^2H^5O-C^2O^{2''})'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Oxalate d'éthyle. — Ammoniaque. — Oxaméthane. — Alcool.

Ces derniers corps se décomposent sous l'influence des alcalis en sels alcalins, ammoniaque et alcool.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5O-C^2O^{2''})'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + AzH^3$$

Oxaméthane. — Potasse. — Oxalate de potassium. — Alcool. — Ammoniaque.

Leurs isomères, au contraire, obtenus à l'aide des ammoniaques composées, donnent par l'action des alcalis une ammoniaque composée, de l'eau et un sel alcalin.

$$\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}R^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Monamide acide monéthylique. — Potasse. — Sel de potassium neutre. — Eau. — Éthylamine.

Les formules rationnelles que nous avons employées pour représenter ces isomères rendent bien compte de leur différence de propriété. Elles montrent, en effet, que, dans les uns, le radical alcoolique est substitué à l'hydrogène typique du résidu acide, $(HO-R'')'$ qui par suite est ramené à l'état de neutralité, tandis que dans les autres, ce radical d'alcool est substitué à un atome d'hydrogène de l'ammoniaque.

Ceux de ces corps qui renferment le radical éthyle substitué à l'hydrogène typique du résidu acide ont reçu le nom d'*améthanes*.

d'azote se trouve fixé par ses trois atomicités au même atome de carbone, tandis que dans les imides une atomicité de l'azote est saturée par un atome d'hydrogène et les deux autres par deux atomes de carbone différents.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A DEUX.

Les acides triatomiques peuvent, par élimination successive de OH, donner naissance à des résidus mono, di ou triatomiques. Ces résidus se substituant dans les types simples et condensés

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,\qquad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

donneraient des monamides, des diamides et des triamides primaires, secondaires et tertiaires. On peut déduire d'un raisonnement analogue que les acides tétratomiques pourraient produire des monamides, des diamides, des triamides et des tétramides; les acides pentatomiques, des monamides, des diamides, des triamides, des tétramides et des pentamides..., etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité égale à leur atomicité, tous les oxhydryles OH qu'ils renferment sont acides, et ces acides ne donneront que des amides. La basicité d'un résidu quelconque est alors égale à la basicité de l'acide dont il dérive, diminuée du nombre de groupe OH éliminés. Il en résulte que l'amide la plus condensée, celle qui renferme le radical de l'acide, est neutre, tandis que les autres sont acides et présentent des basicités égales à celles des résidus qui servent à les constituer. On voit, d'après cela, que l'amide la plus condensée, étant neutre, celle dont la condensation est inférieure de un degré, est monobasique, celle dont la condensation est inférieure de deux degrés, bibasique..., etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité inférieure à leur atomicité, ils donneront des composés amidés qui tantôt seront des amides renfermant des OH alcooliques, si les molécules OH éliminées sont toutes acides; ces amides pourront contenir en même temps encore des OH acides; tantôt des amines renfermant des OH acides, si les molécules OH éliminées sont toutes alcooliques; ces amines peuvent aussi contenir des OH alcooliques; tantôt des dérivés amidés à fonction mixte, des amides-amines, si les OH éliminés sont en partie acides, en partie alcooliques; les

corps de cette dernière classe pourront renfermer en même temps des OH acides et alcooliques.

Prenons pour exemple : 1° le cas d'un acide triatomique et monobasique; 2° le cas d'un acide triatomique et bibasique. Représentons un acide triatomique et monobasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^-H^- \end{matrix}\Big\} O^3\right)$. On pourra obtenir les résidus suivants : $\alpha \left(\begin{matrix} R''' \\ H^-H^- \end{matrix}\Big\} O^2\right)'$ monatomique et neutre, qui fournira des amides neutres ; $\beta \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^- \end{matrix}\Big\} O^2\right)$ monatomique et monobasique, qui fournira des amines acides et monobasiques; $\gamma \left(\begin{matrix} R''' \\ H^- \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique et neutre qui donnera des amides-amines neutres ; $\delta \left(\begin{matrix} R'' \\ H^+ \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique et monobasique qui donnera des diamines monobasiques ; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des composés amidés non acides qui seront une fois amide et deux fois amines.

Représentons de même un acide triatomique et bibasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} R''' \\ H^+H^+ \\ H^- \end{matrix}\Big\} O^3\right)$. Nous verrons que cet acide fournira les résidus suivants : $\alpha \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+H^+ \end{matrix}\Big\} O^2\right)'$ monatomique, comme radical, et bibasique, comme acide, qui pourra produire des monamines acides bibasiques ; $\beta \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^- \end{matrix}\Big\} O^2\right)'$ monatomique, comme radical, et monobasique, comme acide, qui pourra donner naissance à des monamides acides monobasiques ; $\gamma \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique, comme radical, et monobasique, comme acide, qui donnera des amines-amides, acides monobasiques ; $\delta \left(\begin{matrix} R''' \\ H^- \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique et neutre, qui fournira des diamides neutres ; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des composés amidés non acides qui seront deux fois amides et une fois amines.

En représentant par des formules générales les acides tétra, penta, hexatomiques, et épuisant sur ces formules toutes les combinaisons que l'on peut obtenir par élimination de OH, on

trouve aisément tous les composés amidés isomères auxquels ils peuvent donner naissance.

Toutefois, il faut bien avouer que nous sommes ici dans la théorie. On connaît, en effet, très-peu d'amides dérivées d'acides d'une atomicité supérieure à deux. Suivent les formules des plus importantes :

1° La malo-diamide neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^5O^{2\prime\prime\prime}\\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ OH\\ COAzH^2\end{matrix}\right.$$

2° La malo-amide-amine acide connue sous le nom d'asparagine et qui s'extrait de certains végétaux étiolés :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^5O^{2\prime\prime\prime}\\ H^+\end{matrix}\right\}O\right)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ AzH^2\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

3° La monamine malique acide bibasique (acide aspartique), obtenue par l'action des bases sur l'asparagine, ou par l'hydratation de la fumarimide au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^5O^{2\prime\prime\prime}\\ H^+H^+\end{matrix}\right\}O^2\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ AzH^2\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

4° L'acide tartramique, ou monamide tartrique acide et monobasique :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^2O^{2\text{IV}}\\ H^-H^-\\ H^+\end{matrix}\right\}O^3\right)'\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az = C^2H^{2\text{IV}}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ OH\\ OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

5° La tartramide ou diamide tartrique neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^2O^{2\text{IV}}\\ H^-H^-\end{matrix}\right\}O^2\right)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^2H^{2\text{IV}}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ OH\\ OH\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

6° L'acide phényl-citrobiamique, ou di-phényl-diamide citrique *acide monobasique* :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,IV}\\ H^-H^+\end{matrix}\right\}O^2\right)''\\ (C^6H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix}CO.AzH(C^6H^5)\\ CO.AzH(C^6H^5)\\ OH\\ CO.OH\end{matrix}\right. (*)$$

7° La citro-triamide neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^{3\,IV}\\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)'''\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^3 = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ CO.AzH^2\\ OH\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

On connaît en outre deux imides citriques :

8° La monimide phénylique qui est monobasique et a reçu le nom d'acide phényl-citramique :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H^-H^+\end{matrix}\right\}O^2\right)''\\ |\ C^6H^5\end{matrix}\right\}Az = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix}CO\\ CO\\ OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.\!\!>Az(C^6H^5)$$

9° L'imide-amide diphénylique neutre, ou phénylcitrimide :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^3\\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)'''\\ (C^6H^5)^2\\ H\end{matrix}\right\}Az^2 = \begin{matrix}C^3H^{4\,IV}\\ |\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO\\ CO\\ OH\\ CO.AzH(C^6H^5)\end{matrix}\right.\!\!>Az(C^6H^5)$$

10° La mucamide et la saccharamide neutres :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^6H^4O^2\\ (H^-)^4\end{matrix}\right\}O^4\right)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^4H^{4\,VI}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ (OH)^4\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

On connaît enfin plusieurs amides d'acides polyatomiques tels que les acides méconique, coménique, etc. Mais comme l'atomicité de ces acides n'est point encore suffisamment établie, on ne peut pour le moment donner une formule rationnelle à ces corps.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ATOMICITÉ ET LA BASICITÉ.

Nous avons vu que ce qui constitue l'atomicité d'une molécule, c'est le nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'elle contient, c'est-à-dire d'hydrogène facilement remplaçable par d'autres radicaux, tandis que la basicité exprime le nombre d'atomes d'hydro-

Le groupement C^6H^5, le phényle, est un radical hydrocarboné aromatique qui existe dans le phénol.

gène auxquels peuvent se substituer les métaux alcalins par voie de double décomposition au moyen des bases.

M. Kekulé a cherché à expliquer à quoi tiennent les propriétés de l'hydrogène typique et de l'hydrogène basique. Voici sa théorie, à laquelle nous nous rattachons :

Dans les carbures d'hydrogène, tout l'hydrogène est uni directement au carbone, mais il se peut qu'un atome d'hydrogène soit éliminé et qu'un atome d'oxygène prenne sa place, seulement comme l'oxygène est diatomique, il ne se trouve point saturé après s'être uni au carbone par une de ces atomicités et par l'autre il se combine à un atome d'hydrogène.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C^{IV} - O'' - H \\ | \\ H \end{array}$$

Cette formule représente la molécule oxygénée ainsi formée. On voit qu'elle renferme trois atomes d'hydrogène directement unis au carbone, et un quatrième atome d'hydrogène qui n'est uni au carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. Ce dernier est de l'hydrogène typique; l'oxygène qui sert de lien entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène a été improprement appelé oxygène d'addition, nous conserverons ce nom faute de trouver mieux. On voit que si l'hypothèse de M. Kékulé est exacte, chaque atome d'oxygène d'addition doit rendre typique un atome d'hydrogène, de manière que l'atomicité d'une molécule soit toujours égale au nombre d'atomes d'oxygène d'addition qu'elle contient.

L'hydrogène rendu typique par le mécanisme que nous venons d'indiquer est de l'hydrogène alcoolique, et les corps dont il fait partie sont des alcools. Ainsi les formules suivantes représentent la constitution du propyl-alcool et du propylène-glycol normaux.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ H^2C - O'' - H \end{array} = C^3H^8O \quad \text{Propyl-alcool.}$$

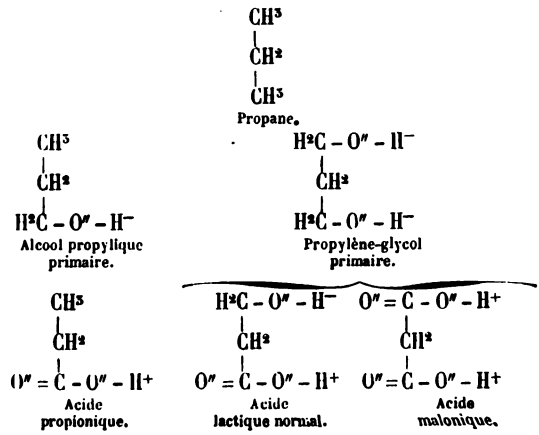
$$\begin{array}{c} H^2C - O'' - H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ H^2C - O'' - H \end{array} = C^3H^8O^2 \quad \text{Propylène-glycol.}$$

Pour que l'hydrogène typique devienne basique, il faut que, dans son voisinage le plus prochain, un second atome d'oxygène vienne se substituer à deux atomes d'hydrogène. On conçoit d'après cela, que si, dans un alcool polyatomique, la substitution se fait seulement dans le voisinage d'un hydrogène et non dans le voisinage des autres, celui-là seul devient basique dans le voisinage duquel la substitution a eu lieu. Il en résulte que, pour transformer tous les hydrogènes typiques en hydrogènes basiques il faut introduire autant d'atomes d'oxygène de substitution qu'il y a d'atomes d'oxygène d'addition.

Naturellement nous ne considérons ici que les alcools polyatomiques entièrement primaires, les seuls chez lesquels la substitution de O à H^2 soit possible.

Si l'on introduit une quantité moindre d'oxygène de substitution dans la molécule, le nombre d'hydrogènes devenus basiques, sera toujours égal au nombre d'atomes d'oxygène substitués. Ceci explique pourquoi un alcool polyatomique peut donner naissance à plusieurs acides, tous de même atomicité que lui, mais d'une basicité variable avec la quantité d'oxygène substitué qu'ils renferment.

Les formules suivantes représentent la constitution du propane, de l'alcool propylique primaire, du propyl-glycol primaire, de l'acide propionique, de l'acide lactique normal et de l'acide malonique. L'hydrogène basique y est marqué du signe + et l'hydrogène alcoolique du signe —.



On y voit que l'acide lactique doit être monobasique quoique diatomique, tandis que l'acide malonique est diatomique et bibasique.

On y voit aussi que selon que l'on enlève à l'acide lactique le groupe OH^+ ou le groupe OH^-, on donne naissance à des résidus monatomiques neutres ou acides.

$$\begin{array}{l} H^2C-O''-H^- \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ O''=C- \end{array} = C^3H^4O''\left\{\begin{array}{l} OH \\ \cdot \end{array}\right.$$

Résidu monatomique neutre de l'acide lactique.

$$\begin{array}{l} H^2C- \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ O=C-O-H^+ \end{array} = C^3H^4O''\left\{\begin{array}{l} \cdot \\ OH^+ \end{array}\right.$$

Résidu monatomique acide de l'acide lactique.

Si l'oxygène d'addition, au lieu de se fixer sur un groupe CH^3 d'un hydrocarbure vient s'ajouter à un groupe CH^2 ou CH, il se forme encore des alcools, seulement ils sont secondaires ou tertiaires, et par oxydation ils ne peuvent donner d'acide renfermant le même nombre de carbone qu'eux ; en effet, dans les groupements $CH.OH$ et $C.OH$ la substitution de O'' à deux atomes d'hydrogène non typique, n'est pas possible.

$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad \vert \\ CH^2 \\ \quad \vert \\ CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad \vert \\ HC-O''-H^- \\ \quad \vert \\ CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} H^3C \quad CH^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH \\ \vert \\ CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} H^3C \quad CH^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-O''-H^- \\ \vert \\ CH^3 \end{array}$
Propane.	Alcool propylique secondaire.	Butane non normal.	Alcool butylique tertiaire.

L'hypothèse de M. Kekulé se vérifie dans tous les cas observés à l'exception d'un seul, celui de l'acide carbonique.

L'acide carbonique n'existe pas, mais il existe des carbonates bimétalliques ; il est donc certain que si cet acide existait, il serait bibasique. D'ailleurs, on connaît l'acide sulfo-carbonique $\left.\begin{array}{l} CS'' \\ H^2 \end{array}\right\} S^2$ qui est bibasique, ce qui revient au même. Or l'acide carbonique doit être considéré comme le premier terme de la série à laquelle appartient l'acide lactique; il semble donc qu'il devrait être seulement monobasique comme ses homologues, puisque, comme eux, il renferme un seul atome d'oxygène de substitution.

Pourtant l'anomalie de l'acide carbonique est facile à expliquer et n'infirme en rien les idées de M. Kekulé. Le méthane étant

$$CH^4 = H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^{IV}}}-H,$$

l'alcool méthylique sera :

$$H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^{IV}}}-O''-H^{-} = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

et le glycol méthylénique,

$$^{-}H-O''-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^{IV}}}-O''-H^{-} = \left.\begin{matrix} CH^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Il est bien évident que le méthyl-glycol ne contenant que deux atomes d'hydrogène non typique ne pourra pas en échanger 4 contre O^2, mais seulement 2 contre O. Représentons cette subtitution nous aurons la formule ;

$$^{+}H-O''-\overset{\overset{O''}{\|}}{C^{IV}}-O''-H^{\pm}$$

Cette formule montre que les deux hydrogènes typiques ont chacun l'atome d'oxygène de substitution dans leur voisinage et par suite sont basiques tous les deux. Le même fait ne saurait se produire avec un alcool qui renfermerait plus d'un atome de carbone, et par suite, plus de deux atomes d'hydrogène non typique. Alors, en effet, un des groupes OH se trouverait forcément séparé de l'oxygène de substitution, et par conséquent renfermerait de l'hydrogène typique non basique. Les formules suivantes rendent cette explication facile à saisir.

$$\begin{matrix} H^2C-O''-H^{-} \\ \underset{\underset{H^2C-O''-H^{-}}{|}}{} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Glycol ordinaire.

$$\begin{matrix} O''=C-O''-H^{+} \\ \underset{\underset{H^2C-O''-H^{-}}{|}}{} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Acide glycolique.

Le groupe OH, qui renferme l'hydrogène désigné par le signe + touche à l'atome d'oxygène substitué, tandis que le groupe OH, qui renferme l'hydrogène —, en est fort éloigné.

ALDÉHYDES.

On donne le nom d'aldéhydes à des corps qui tiennent le milieu entre les alcools primaires dont ils dérivent par élimination d'hydrogène, et les acides dont ils diffèrent par l'oxygène qu'ils contiennent en moins.

Pour bien concevoir la formation des aldéhydes, nous devons rappeler que les alcools primaires ont la propriété de perdre de l'hydrogène, auquel peut se substituer une quantité équivalente d'oxygène. Cette substitution s'accomplit en deux phases distinctes : d'abord, l'alcool se déshydrogène, puis il s'oxyde. Le produit intermédiaire déshydrogéné et non encore oxydé est une aldéhyde. On voit, d'après cela, que les alcools monatomiques qui ne peuvent échanger qu'une seule fois H^2 contre O, doivent donner naissance à une seule aldéhyde, tandis qu'aux alcools diatomiques qui peuvent subir deux fois cette substitution doivent correspondre deux aldéhydes, et, d'une manière générale, aux alcools primaires d'une atomicité égale à *n*, *n* aldéhydes.

L'oxydation d'un alcool primaire se fait toujours aux dépens de ses groupes $CH^2.OH$; mais quel est le mécanisme de cette oxydation ?

Considérons l'alcool éthylique.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HO - CH^2 \end{array}$$

Cet alcool perd d'abord deux atomes d'hydrogène qui ne sont remplacés par rien et donne de l'aldéhyde ordinaire, c'est là un fait d'expérience ; mais cette perte pourrait avoir lieu de deux manières différentes ou bien les deux atomes d'hydrogène du groupe $HO-CH^2$ qui sont unis directement à l'atome de carbone sont enlevés tous deux, ou bien seulement un de ces atomes et celui uni au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène, c'est-à-dire l'atome *d'hydrogène* de l'oxhydryle OH sont soustraits, l'aldéhyde dans

ces deux hypothèses serait exprimée par les formules suivantes :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HO-C= \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O''=CH \end{array}$$

Première hypothèse. Deuxième hypothèse.

Dans la première hypothèse, un atome d'hydrogène serait relié par l'intermédiaire de l'oxygène, et la molécule ne serait pas saturée ; dans la deuxième hypothèse la molécule serait saturée, et tous les atomes d'hydrogène seraient directement unis au carbone.

Si donc la première hypothèse était vraie, l'action du perchlorure de phosphore devrait détacher un atome d'hydrogène de l'aldéhyde ; si c'était au contraire la deuxième qui fût fondée, ce réactif devrait avoir pour résultat la substitution pure et simple de Cl^2 à O, sans qu'aucune scission se produisît au sein de la molécule.

L'expérience ayant montré que c'est de la deuxième manière que les choses se passent, la première hypothèse doit être rejetée, et la seconde reste seule probable. (*Voy.* plus loin.)

On arrive encore au même résultat lorsqu'on examine de quelle manière les aldéhydes dérivent de leurs acides respectifs.

Soit, en effet, l'acide acétique,

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O''=C-OH \end{array}$$

Si l'on traite ce corps par le perchlorure de phosphore, on en détache l'oxhydryle OH, et on lui substitue du chlore; on obtient ainsi le chlorure d'acétyle,

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O''=C-Cl. \end{array}$$

Or le chlorure d'acétyle traité par l'hydrogène naissant échange son chlore contre de l'hydrogène, et donne de l'aldéhyde (*) dont la molécule doit avoir par conséquent la forme suivante :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O''=C-H \end{array}$$

(*) L'expérience n'a pas été tentée dans la série acétique, mais elle a réussi dans la série benzoïque où M. Lippmann a transformé par ce moyen le chlorure de benzoyle en essence d'amandes amères.

Enfin, guidé par des considérations sur les volumes atomiques, considérations que nous développerons à la fin de cet ouvrage, M. Kopp admet que l'oxygène de l'aldéhyle est de l'oxygène de substitution, c'est-à-dire de l'oxygène relié au carbone par ses deux centres d'attraction. Cela vient encore à l'appui de notre manière de considérer l'aldéhyde.

D'après ces vues, que M. Lieben a développées pour la première fois, l'aldéhyde doit avoir la formule de constitution.

$$O'' = \overset{\overset{CH^3}{|}}{C} - H$$

Elle contient donc le groupement $O'' = \overset{|}{C} - H$, dérivé par oxydation du groupement d'alcool primaire $HO - \overset{|}{C}H^2$, et de même que tous les alcools primaires contiennent ce groupe d'atomes, de même toutes les aldéhydes renferment le groupement

$$O'' - \overset{|}{C} - H = CHO$$

qui est *caractéristique pour la fonction d'aldéhydes.*

Les aldéhydes des alcools monatomiques le possèdent une fois, les aldéhydes des alcools diatomiques en renferment deux, celles des alcools triatomiques trois, etc. Mais nous pouvons aussi dériver par oxydation des alcools polyatomiques des composés à fonction mixte, des aldéhydes-alcools et des aldéhydes-acides.

Ainsi le glycol éthylénique nous fournira les dérivés aldéhydiques suivants :

$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ \vert \\ CH^2.OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \vert \\ CHO \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \vert \\ CH^2.OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CHO \\ \vert \\ CO.OH \end{array}$
Glycol éthylénique.	Aldéhyde du 2me degré. (Glyoxal).	Aldéhyde du 1er degré. Aldéhyde-alcool inconnu.	Aldéhyde acide (acide glyoxylique).

Les hémi-isoglycols et hémi-pseudoglycols peuvent également fournir des aldéhydes du premier degré, engendrées par oxydation de leur groupement alcoolique primaire $CH^2.OH$, mais on ne connaît jusqu'ici qu'un corps de cette classe, dont la découverte importante est due à M. Wurtz, c'est l'aldol qui est la première aldéhyde de l'hémi-isoglycol butylénique.

D'après leur formule, on peut considérer les aldéhydes comme les anhydrides de glycols dont les deux oxhydryles seraient attachés au même atome de carbone; le groupe $O'' = \overset{|}{C} - H$ diffère, en effet, du groupement $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > \overset{|}{C} - H$ par H^2O qu'il renferme en moins, il est son anhydride.

Nous avons déjà discuté cette manière de voir (t. II, p. 123 et 124), et nous avons montré que c'est plus qu'une hypothèse ; elle trouve de nombreux appuis dans toutes les réactions des aldéhydes, qui toutes découlent de la façon la plus naturelle de la constitution du groupement $O'' = \overset{|}{C} - H$ considéré comme anhydride de glycol.

Les aldéhydes sont isomériques avec les acétones contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux, les anhydrides des glycols, primaires ou non, de la même série, enfin avec les alcools non saturés de la même série. Ainsi, dans la série propylique, où le nombre d'isomères n'est pas encore trop considérable, nous avons quatre isomères de l'aldéhyde propionique.

CH^3	CH^3	CH^3	CH^2	CH^2
|	|	|	|	||
CH^2	CO''	CH \	CH^2) O''	CH
|	|	| O''	|	|
CHO''	CH^3	CH^2 /	CH^2	$CH^2.OH$
Aldéhyde propionique.	Acétone.	Oxyde de l'hémi-isoglycol propylénique.	Oxyde du propylène-glycol primaire (inconnu.)	Alcool allylique.

Les aldéhydes qui dérivent des alcools monatomiques sont les mieux connues.

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONATOMIQUES.

Ces aldéhydes contiennent une seule fois le groupement CHO, et comme ce dernier diffère du groupe des alcools $CH^2.OH$ par H^2 et de celui des acides CO.OH par O, toutes les aldéhydes de cette classe renferment deux atomes d'hydrogène de moins que les alcools et un atome d'oxygène de moins que les acides auxquels elles correspondent.

Préparation. — *Premier procédé.* On prépare les aldéhydes par l'oxydation des alcools ; de l'hydrogène se sépare à l'état d'eau, et une aldéhyde prend naissance.

$$\underset{\text{Alcool butylique normal.}}{CH^3.CH^2.CH^2.CH^2OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde butyrique normale.}}{CH^3.CH^2.CH^2.CHO}$$

$$\underset{\text{Alcool butylique non normal.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde isobutyrique.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO}$$

Deuxième procédé. Les aldéhydes peuvent également se produire lorsqu'on fait agir le chlore sur un alcool étendu ; mais comme le même résultat ne se réalise pas avec les alcools absolus, et que, d'ailleurs, cette formation d'aldéhyde par le chlore est toujours accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide, on doit admettre que le chlore, dans cette circonstance, agit uniquement comme agent d'oxydation.

Troisième procédé. On peut obtenir ces corps en distillant un mélange intime de formiate de calcium, et du sel de calcium de l'acide correspondant à l'aldéhyde que l'on veut préparer.

$$\underset{\text{Valérate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Formiate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{2C^5H^{10}O}$$

Quatrième procédé. La déshydratation d'alcools polyatomiques peut quelquefois donner naissance à des aldéhydes qui correspondent à des alcools monatomiques; du moins on connaît plusieurs faits de ce genre. Le glycol éthylénique donne de l'aldéhyde sous l'influence de déshydratants.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHO\end{matrix}}$$

La glycérine ordinaire, distillée avec de l'anhydride phosphorique, donne naissance à de l'aldéhyde acrylique (acroléine).

$$\underset{\text{Glycérine.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Aldéhyde acrylique.}}{\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CHO\end{matrix}}$$

Propriétés. 1° Les aldéhydes peuvent, sous les influences oxydantes les plus légères, et quelquefois même par le simple fait de

leur exposition à l'air, absorber un atome d'oxygène et se transformer en acides monatomiques.

$$2C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C^5H^{10}O^2$$

Aldéhyde valérique. Oxygène. Acide valérique.

Cette propriété en fait de puissants réducteurs.

2° La potasse en fusion transforme les aldéhydes en sels de potassium des acides monatomiques correspondants, avec dégagement d'hydrogène.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Aldéhyde acétique. Potasse. Hydrogène. Acétate de potassium.

3° Chauffées avec de la chaux éteinte, les aldéhydes donnent le sel de calcium de l'acide qui leur correspond, en même temps que l'alcool dont elles dérivent. Il se fait aussi, dans ce cas, des produits secondaires mal étudiés.

$$4C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^5H^{12}O$$

Valéral. Hydrate de calcium. Valérate de calcium. Alcool amylique.

4° L'hydrogène naissant, obtenu par l'action de l'eau sur l'amalgame de sodium, se combine directement aux aldéhydes, et transforme ces corps en alcools correspondants.

$$C^4H^8O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^4H^{10}O$$

Aldéhyde butyrique normale. Hydrogène. Alcool butylique normal et primaire.

$$\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CHO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

Aldéhyde acrylique. Hydrogène. Alcool allylique.

L'hydrogène naissant obtenu par le zinc et l'acide sulfurique ne paraît pas s'unir aux aldéhydes.

L'alcool allylique, quoique alcool non saturé, susceptible de se combiner avec deux atomes de brome, de chlore et avec un grand nombre de radicaux monatomiques, ne fixe plus d'hydrogène et ne se convertit pas en alcool propylique, comme M. Linnemann l'avait indiqué par erreur. L'hydrogénation des aldéhydes a permis

$$\underset{\text{Alcool butylique normal.}}{CH^3.CH^2.CH^2.CH^2OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde butyrique normale.}}{CH^3.CH^2.CH^2.CHO}$$

$$\underset{\text{Alcool butylique non normal.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde isobutyrique.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO}$$

Deuxième procédé. Les aldéhydes peuvent également se produire lorsqu'on fait agir le chlore sur un alcool étendu ; mais comme le même résultat ne se réalise pas avec les alcools absolus, et que, d'ailleurs, cette formation d'aldéhyde par le chlore est toujours accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide, on doit admettre que le chlore, dans cette circonstance, agit uniquement comme agent d'oxydation.

Troisième procédé. On peut obtenir ces corps en distillant un mélange intime de formiate de calcium, et du sel de calcium de l'acide correspondant à l'aldéhyde que l'on veut préparer.

$$\underset{\text{Valérate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Formiate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{2C^5H^{10}O}$$

Quatrième procédé. La déshydratation d'alcools polyatomiques peut quelquefois donner naissance à des aldéhydes qui correspondent à des alcools monatomiques ; du moins on connaît plusieurs faits de ce genre. Le glycol éthylénique donne de l'aldéhyde sous l'influence de déshydratants.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHO\end{matrix}}$$

La glycérine ordinaire, distillée avec de l'anhydride phosphorique, donne naissance à de l'aldéhyde acrylique (acroléine).

$$\underset{\text{Glycérine.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Aldéhyde acrylique.}}{\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CHO\end{matrix}}$$

Propriétés. 1° Les aldéhydes peuvent, sous les influences oxydantes les plus légères, et quelquefois même par le simple fait de

leur exposition à l'air, absorber un atome d'oxygène et se transformer en acides monatomiques.

$$2C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C^5H^{10}O^2$$

Aldéhyde valérique. — Oxygène. — Acide valérique.

Cette propriété en fait de puissants réducteurs.

2° La potasse en fusion transforme les aldéhydes en sels de potassium des acides monatomiques correspondants, avec dégagement d'hydrogène.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Aldéhyde acétique. — Potasse. — Hydrogène. — Acétate de potassium.

3° Chauffées avec de la chaux éteinte, les aldéhydes donnent le sel de calcium de l'acide qui leur correspond, en même temps que l'alcool dont elles dérivent. Il se fait aussi, dans ce cas, des produits secondaires mal étudiés.

$$4C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^5H^{12}O$$

Valéral. — Hydrate de calcium. — Valérate de calcium. — Alcool amylique.

4° L'hydrogène naissant, obtenu par l'action de l'eau sur l'amalgame de sodium, se combine directement aux aldéhydes, et transforme ces corps en alcools correspondants.

$$C^4H^8O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^4H^{10}O$$

Aldéhyde butyrique normale. — Hydrogène. — Alcool butylique normal et primaire.

$$\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CHO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

Aldéhyde acrylique. — Hydrogène. — Alcool allylique.

L'hydrogène naissant obtenu par le zinc et l'acide sulfurique ne paraît pas s'unir aux aldéhydes.

L'alcool allylique, quoique alcool non saturé, susceptible de se combiner avec deux atomes de brome, de chlore et avec un grand nombre de radicaux monatomiques, ne fixe plus d'hydrogène et ne se convertit pas en alcool propylique, comme M. Linnemann l'avait indiqué par erreur. L'hydrogénation des aldéhydes a permis

de préparer les alcools butylique et amylique primaires et normaux.

5° Lorsqu'on fait agir le perchlorure ou le perbromure de phosphore sur une aldéhyde, une double décomposition a lieu; il se forme de l'oxychlorure ou de l'oxybromure de phosphore, en même temps qu'un composé qui représente l'aldéhyde employée dont l'oxygène a été remplacé par une quantité équivalente (2 atomes) de chlore ou de brome.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHO'' \end{array} + PCl^5 = PCl^3O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$

Aldéhyde acétique. Perchlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore. Chlorure d'éthylidène.

Les corps chlorés ou bromés, ainsi produits, représentent les hydrocarbures saturés, bichlorés ou bibromés, ce sont les bichlorures ou bibromures de radicaux non isolables, isomériques avec les dichlorures ou dibromures des carbures d'hydrogène C^nH^{2n} connus à l'état de liberté.

Dans la série éthylique, le chlorure d'éthylidène est identique avec le chlorure d'éthyle chloré. Mais déjà dans la série propylique et d'autant plus dans les séries supérieures, les chlorures alcooliques chlorés ne sont plus des corps homogènes, et il se forme plusieurs isomères dans l'action du chlore sur le chlorure de l'alcool monatomique. Ainsi dans l'action du chlore sur le chlorure de propyle, deux corps prennent naissance, l'un représente le chlorure de propylidène correspondant à un hydrocarbure C^3H^6 non isolable, et l'autre, le chlorure du propylène ordinaire.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Chlorure de propyle. Chlorure de propylidène. Chlorure de propylène.

6° L'acide sulfhydrique échange son soufre contre l'oxygène des aldéhydes : il se produit ainsi des aldéhydes sulfurées. Parfois, ces corps restent combinés avec un excès d'acide sulfhydrique, mais il suffit de soumettre ces composés à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique pour isoler l'aldéhyde sulfurée de l'hydrogène sulfuré qui se dégage. Ce dernier phénomène s'observe avec l'aldéhyde acétique.

$$C^2H^4O + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} S = C^2H^4S + H^2O$$

Aldéhyde acétique. Hydrogène sulfuré. Aldéhyde acétique sulfurée. Eau.

7° Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur une aldéhyde, on donne lieu à des phénomènes de substitution. Le produit monochloré ou monobromé est identique avec le chlorure ou le bromure du radical de l'acide qui correspond à l'aldéhyde, et les produits de substitution ultérieure ne sont autres que les produits de substitution de ces mêmes chlorures ou bromures.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle chloré.}}{C^2H^2ClO.Cl}$$

M. Wurtz a montré que les produits de substitution trichlorés des aldéhydes sont isomères et non identiques avec les corps que l'on obtient par l'action du chlore sur les alcools absolus (chloral, chloramylal, etc.). L'isomérie des deux composés est exprimée par les formules suivantes :

$$\underset{\text{Chlorure de dichloracétyle.}}{\begin{matrix}CHCl^2\\|\\COCl\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Chloral (Aldéhyde trichlorée).}}{\begin{matrix}CCl^3\\|\\CHO\end{matrix}}$$

8° Les aldéhydes se combinent toutes avec les bisulfites alcalins.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHO\end{matrix}} + \underset{\text{Bisulfite de sodium.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}ONa\\H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Hydroxéthylidène-sulfite de sodium.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH<\begin{matrix}OH\\SO^{2''}-ONa\end{matrix}\end{matrix}}$$

Les composés qui se forment ainsi sont bien cristallisés et se dissolvent dans l'eau. Cette réaction, découverte par M. Bertagnini, a rendu de grands services pour la séparation des aldéhydes d'avec les corps auxquels elles sont souvent mélangées ; de plus, sa généralité est telle que l'on peut s'en servir pour reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde. Il faut cependant ajouter qu'un grand nombre d'acétones se combinent également avec les bisulfites alcalins.

9° Elles s'unissent directement à l'ammoniaque en produisant des composés cristallins ; ceux-ci représentent une monamine du glycol, dont l'aldéhyde est l'anhydride.

de préparer les alcools butylique et amylique primaires et normaux.

5° Lorsqu'on fait agir le perchlorure ou le perbromure de phosphore sur une aldéhyde, une double décomposition a lieu; il se forme de l'oxychlorure ou de l'oxybromure de phosphore, en même temps qu'un composé qui représente l'aldéhyde employée dont l'oxygène a été remplacé par une quantité équivalente (2 atomes) de chlore ou de brome.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHO'' \end{array} + PCl^5 = PCl^3O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$

Aldéhyde acétique. Perchlorure de phosphore. Oxychlorure de phosphore. Chlorure d'éthylidène.

Les corps chlorés ou bromés, ainsi produits, représentent les hydrocarbures saturés, bichlorés ou bibromés, ce sont les bichlorures ou bibromures de radicaux non isolables, isomériques avec les dichlorures ou dibromures des carbures d'hydrogène C^nH^{2n} connus à l'état de liberté.

Dans la série éthylique, le chlorure d'éthylidène est identique avec le chlorure d'éthyle chloré. Mais déjà dans la série propylique et d'autant plus dans les séries supérieures, les chlorures alcooliques chlorés ne sont plus des corps homogènes, et il se forme plusieurs isomères dans l'action du chlore sur le chlorure de l'alcool monatomique. Ainsi dans l'action du chlore sur le chlorure de propyle, deux corps prennent naissance, l'un représente le chlorure de propylidène correspondant à un hydrocarbure C^3H^6 non isolable, et l'autre, le chlorure du propylène ordinaire.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Chlorure de propyle. Chlorure de propylidène. Chlorure de propylène.

6° L'acide sulfhydrique échange son soufre contre l'oxygène des aldéhydes : il se produit ainsi des aldéhydes sulfurées. Parfois, ces corps restent combinés avec un excès d'acide sulfhydrique, mais il suffit de soumettre ces composés à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique pour isoler l'aldéhyde sulfurée de l'hydrogène sulfuré qui se dégage. Ce dernier phénomène s'observe avec l'aldéhyde acétique.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S = C^2H^4S + H^2O$$

Aldéhyde acétique. Hydrogène sulfuré. Aldéhyde acétique sulfurée. Eau.

susceptibles de s'unir avec un grand nombre d'autres corps, avec les anhydrides acides, les chlorures acides, etc., et donnent ainsi des éthers dérivés du glycol instable qui leur correspond.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Anhydride acétique. — Diacétate de l'éthylidène-glycol.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^3O \\ Cl \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^3O \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde propionique. — Chlorure d'acétyle. — Chloro-acétine propylidénique.

Ces composés sont isomériques avec les éthers correspondants des glycols de la même série, qui peuvent être isolés.

14° L'acide chlorhydrique agit d'une manière analogue, mais la chlorhydrine, qui se forme en premier lieu, se condense avec perte d'eau et donne la dichlorhydine d'un glycol condensé.

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^{4''} \\ \\ C^2H^{4''} \end{array}\right\} \begin{array}{l} Cl \\ O'' \\ Cl \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} \left\} \begin{array}{l} Cl \\ O'' \\ Cl \end{array}\right.$$

Dichlorhydrine de l'alcool diéthylidénique.

15° Lorsqu'on dissout les aldéhydes dans l'alcool absolu et qu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange, celui-ci s'échauffe, et il se produit un composé qui représente une combinaison directe d'aldéhyde et de chlorure d'éthyle.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{r} H \\ Cl \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^5 \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Alcool. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Chloro-éthyline du glycol éthylidénique.

Les chloro-éthylines réagissent sur l'éthylate de sodium, et le groupe OC^2H^5 se substitue à leur chlore. Il en résulte des diéthylines ou éthers diéthyliques de l'éthylidène-glycol.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + AzH^3 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} OH \\ AzH^2 \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Ammoniaque. — Aldéhydate d'ammoniaque. (Hydroxéthylidène-amine).

Traités par les acides, ces composés donnent un sel ammoniacal et régénèrent l'aldéhyde.

10° L'aniline se combine avec les aldéhydes, avec élimination d'eau, en donnant des diamines isomériques avec celles qui dérivent des glycols.

$$2C^2H^4O + 2\left(\left.\begin{array}{c} C^6H^5 \\ H \\ H \end{array}\right\}Az\right) = \left.\begin{array}{c} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ (C^6H^5)^2 \end{array}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\}O\right)$$

Aldéhyde acétique. — Aniline. (phénylamine.) — Diéthylidène-diamine diphénylique. — Eau.

L'éthylidène-diamine diphénylique est isomérique avec l'éthylène-diamine diphénylique.

La réaction de l'aniline sur les aldéhydes est si générale, suivant M. Schiff, qu'elle peut, tout aussi bien que l'action du bisulfite de sodium, servir à reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde.

11° Les métaux alcalins se dissolvent dans les aldéhydes, en dégageant une quantité d'hydrogène équivalente à celle du métal dissous.

$$2C^2H^4O + \left.\begin{array}{c} K \\ K \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} + 2C^2H^3KO$$

Aldéhyde. — Potassium. — Hydrogène. — Aldéhyde potassée (acétylure de potassium).

12° L'action simultanée de l'eau, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur une aldéhyde, donne lieu à la formation d'un acide amidique d'une série supérieure, et à la formation simultanée de l'acide monobasique et diatomique correspondant.

$$C^2H^4O + CAzH + H^2O = C^3H^7AzO^2$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Alanine (acide lactamidique).

$$C^2H^4O + CAzH + 2H^2O + HCl = C^3H^6O^3 + AzH^4Cl$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide lactique de fermentation. — Chlorure d'ammonium.

13° Comme les autres anhydrides de glycols, les aldéhydes sont

susceptibles de s'unir avec un grand nombre d'autres corps, avec les anhydrides acides, les chlorures acides, etc., et donnent ainsi des éthers dérivés du glycol instable qui leur correspond.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Anhydride acétique. — Diacétate de l'éthylidène-glycol.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^3O \\ Cl \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^3O \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde propionique. — Chlorure d'acétyle. — Chloro-acétine propylidénique.

Ces composés sont isomériques avec les éthers correspondants des glycols de la même série, qui peuvent être isolés.

14° L'acide chlorhydrique agit d'une manière analogue, mais la chlorhydrine, qui se forme en premier lieu, se condense avec perte d'eau et donne la dichlorhydine d'un glycol condensé.

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^{4''} \\ \\ C^2H^{4''} \end{array}\right\} \begin{array}{l} Cl \\ O'' \\ Cl \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} \left.\begin{array}{l} \\ Cl \\ O'' \\ Cl \\ \\ \end{array}\right\}$$

Dichlorhydrine de l'alcool diéthylidénique.

15° Lorsqu'on dissout les aldéhydes dans l'alcool absolu et qu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange, celui-ci s'échauffe, et il se produit un composé qui représente une combinaison directe d'aldéhyde et de chlorure d'éthyle.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{r} H \\ Cl \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^5 \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Alcool. — Acide chlorhydrique — Eau. — Chloro-éthyline du glycol éthylidénique.

Les chloro-éthylines réagissent sur l'éthylate de sodium, et le groupe OC^2H^5 se substitue à leur chlore. Il en résulte des diéthylines ou éthers diéthyliques de l'éthylidène-glycol.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^5 \end{array} \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^2H^5 \\ Na \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{l} Na \\ Cl \end{array}\right\} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array} \end{array}$$

Chloro-éthyline éthylidénique. — Éthylate de sodium. — Chlorure de sodium. — Diéthyline éthylidénique. (Acétal).

L'acétal et les corps analogues se forment, mais difficilement, par l'action de l'éthylate de sodium sur le chlorure d'éthylidène ou sur les corps de même nature.

16° Soumises à l'influence d'une solution de potasse, les aldéhydes se résinifient.

17° Lorsqu'on abandonne les aldéhydes avec de l'acide chlorhydrique, elles subissent une condensation moléculaire très-intéressante; elles doublent leur molécule et donnent des composés appartenant à une fonction mixte qui représentent des aldéhydes-alcools. Cette réaction n'a été observée qu'avec l'aldéhyde acétique, mais il est probable qu'on pourra la généraliser; nous la devons aux beaux travaux de M. Wurtz.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ O'' = CH \\ \\ CH^3 \\ | \\ O'' = C - H \end{array} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HO.CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ O'' = C - H \end{array}$$

Deux molécules d'aldéhyde acétique. — Aldol, à la fois aldéhyde et alcool secondaire.

Le mécanisme de cette condensation est simple, l'oxygène d'une molécule d'aldéhyde arrache un atome d'hydrogène du groupe CH^3 d'une seconde molécule d'aldéhyde acétique pour former un oxhydryle OH, et les deux molécules d'aldéhydes se soudent par les deux atomes de carbone qui sont maintenant incomplétement saturés.

18° Les aldéhydes parfaitement pures se conservent bien; seulement, dès qu'on les mélange avec une très-petite quantité de certaines substances (acide sulfurique, chlorhydrique, chlorure de carbonyle, chlorure de zinc, etc.), elles donnent des produits de polymérisation, mais d'un tout autre ordre que les composés dont nous venons de parler; tandis que ces derniers font partie d'une série toute différente de celle de l'aldéhyde, ces produits de polymérisation régénèrent facilement l'aldéhyde dont ils dérivent. Ils sont comparables au dioxyéthylène et aux anhydrides des *glycols* condensés.

$$3(CH^2O) = C^3H^6O^3$$
3 mol. d'aldéhyde formique. — Trioxyméthylène.

$$3(C^2H^4O) = C^6H^{12}O^3$$
3 mol. d'aldéhyde acétique. — Paraldéhyde.

$$n(C^2H^4O) = C^{2n}H^{4n}O^n$$
n mol. d'aldéhyde acétique. — Métaldéhyde.

Lorsqu'on essaye de distiller ces produits, ils régénèrent partiellement l'aldéhyde qui leur a donné naissance; de même leurs densités de vapeur ne sont pas multiples de celles des aldéhydes, mais coïncident avec elles.

19° Le composé que Harnitz-Harnitzky a prétendu avoir obtenu dans l'action du chlorure de carbonyle sur l'aldéhyde et qu'il avait décrit sous le nom de *chloracétène* n'existe pas, comme MM. Kekulé et Zincke l'ont montré par des expériences concluantes.

Énumération des aldéhydes de ce groupe connues. — On connaît :

Aldéhydes normales.

1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O$:

	Points d'ébullition.
Aldéhyde formique $CH^2O = H - CHO$	»
Aldéhyde acétique $C^2H^4O = CH^3 - CHO$	+ 21°
Aldéhyde propionique $C^3H^6O = CH^3 - CH^2 - CHO$	+ 46°
Aldéhyde butylique $C^4H^8O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CHO$	+ 74°
Aldéhyde valérique normale $C^5H^{10}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CHO$	+ 102°

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O$:

Aldéhyde acrylique (acroléine) $C^3H^4O = CH^2 = CH - CHO$	53
Aldéhyde crotonique $C^4H^6O = CH^3 - CH = CH - CHO$	103
Aldéhyde $C^{10}H^{18}O$ (Bivaléraldane de M. Riban)	190°

Gerhardt admettait dans l'essence de camomille romaine l'existence d'une aldéhyde C^5H^8O, mais, d'après des recherches récentes, cette essence ne renferme que les éthers angéliques et valériques de butyle et d'amyle (Demarçay).

Aldéhydes non normales.

Points d'ébullition.

Elles appartiennent toutes à la série $C^nH^{2n}O$:

Aldéhyde isobutyrique $C^4H^8O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> CH - CHO$ . . . . . 62°

Aldéhyde valérique $C^5H^{10}O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> CH - CH^2 - CHO$ . . . . 94°

Aldéhyde caproïque $C^6H^{12}O = C^5H^{11} - CHO$ . . . . . 122°

Aldéhyde œnanthylique $C^7H^{14}O = C^6H^{13} - CHO$ . . . . . 152°

L'essence de rue $C^{10}H^{20}O$ ou peut-être $C^{11}H^{22}O$ pourrait bien être une aldéhyde, mais elle ne fait pas la double décomposition avec l'aniline.

Aldéhydes dérivées des alcools diatomiques.

Nous avons vu que les glycols primaires peuvent donner théoriquement par oxydation une aldéhyde du premier degré, jouissant des fonctions mixtes d'une aldéhyde-alcool, une aldéhyde du deuxième degré, étant deux fois aldéhyde, et enfin une aldéhyde-acide, qui à son tour, peut encore être oxydée et convertie en acide diatomique et bibasique de la même série.

L'aldéhyde du premier degré, au lieu de s'oxyder par son côté alcoolique $CH^2.OH$ pourrait aussi fixer simplement un atome d'oxygène sur son côté aldéhydique CHO, et l'acide diatomique et monobasique de la même série prendra naissance. Les formules suivantes exprimeront mieux notre pensée :

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$
|	|	|
$CH^2.OH$	CHO	CO.OH
Glycol éthylénique.	Aldéhyde du 1er degré. (Aldéhyde alcool.) Inconnu.	Acide-alcool. (Acide glycolique).

$CH^2.OH$	CHO	CHO	CO.OH
|	|	|	|
CHO	CHO	CO.OH	CO.OH
Aldéhyde du 1er degré.	Aldéhyde du 2me degré. (Glyoxal.)	1er produit d'oxydation de la dialdéhyde. (Acide glyoxylique.)	2me produit d'oxydation. (Acide oxalique).

L'oxydation des hémi-isoglycols ne pourra théoriquement fournir

qu'une aldéhyde du premier degré et l'oxydation de leur groupe CH.OH engendrera une aldéhyde-acétone. Aux hémi-pseudoglycols ne correspondra qu'une aldéhyde du premier degré, et l'oxydation de leur groupe C.OH produira une scission de la molécule.

Les isoglycols donneront théoriquement une acétone du premier degré et une du deuxième degré, et enfin les pseudoglycols se dédoubleront par l'oxydation immédiatement en molécules plus simples.

En fait, tous ces composés prévus par la théorie sont loin d'être connus, mais il n'est pas douteux qu'on parviendra un jour à les préparer tous.

Aldéhydes du premier degré dérivées des glycols. — On ne connaît que deux corps de cette classe, ce sont l'aldol ou aldéhyde β-oxybutyrique $C^4H^8O^2$ dont la découverte intéressante est due à M. Wurtz et le furfurol ou aldéhyde pyromucique $C^5H^4O^2$. Le premier prend naissance, comme nous avons déjà vu, lorsqu'on abandonne de l'aldéhyde acétique avec de l'acide chlorhydrique légèrement étendu d'eau. Le mélange brunit et contient alors l'aldol qu'on isole en saturant le liquide par du carbonate de sodium et agitant la liqueur filtrée avec de l'éther ; celui-ci dissout l'aldol et le laisse comme résidu lorsqu'on le soumet à la distillation.

L'aldol se forme par condensation pure et simple de l'aldéhyde et le mécanisme de cette condensation peut être exprimé par les formules suivantes :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHO \\ \\ CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} \quad = \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHO \end{array}$$

Deux molécules d'aldéhyde. — Aldol. (Aldéhyde-alcool).

Le furfurol se produit, par suite d'une réaction fort compliquée, lorsqu'on distille le son, la sciure de bois, etc., avec de l'acide sulfurique étendu, ou avec une solution de chlorure de zinc.

Ces deux aldéhydes peuvent fixer de l'oxygène lorsqu'on les traite par l'oxyde d'argent, et donner naissance à des acides diatomiques et monobasiques.

8° Les éthers diéthyliques de ces acides, traités par la potasse, donnent de l'alcool et le sel alcalin d'un éther acide, qu'un excès d'alcali ne saponifie pas, et que l'on peut facilement isoler de son sel.

$$C^3H^4O'' \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right\} O = C^3H^4O'' \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OK \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix} \right\} O$$

Lactate diéthylique. — Potasse. — Éthyl-lactate de potassium. — Alcool.

On conçoit aisément que la seconde molécule d'éthyle ne puisse pas être éliminée à l'aide de la potasse, puisque les acides dont nous nous occupons ne sont point susceptibles de former des sels dipotassiques.

9° En faisant réagir directement les acides de ce groupe sur l'alcool, ou en distillant un de leurs sels avec un sulfovinate alcalin, on obtient un éther monoéthylique neutre isomérique avec l'éther monoéthylique acide dont nous venons de décrire le mode de formation.

$$SO^{2''} \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OK \end{matrix} \right. + C^3H^4O'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix} \right. = SO^{2''} \left\{ \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} \right. + C^3H^4O'' \left\{ \begin{matrix} OH \\ OC^2H^5 \end{matrix} \right.$$

Éthyl-sulfate potassique. — Lactate potassique. — Sulfate neutre de potassium. — Lactate monoéthylique.

On doit admettre que, dans ceux de ces éthers qui sont doués de propriétés acides, l'éthyle est substitué à l'hydrogène alcoolique, tandis que, dans ceux qui sont neutres, l'éthyle est substitué à l'hydrogène positif. On s'en convaincra à l'inspection de la dernière équation, où l'on voit manifestement l'éthyle se substituer au potassium.

Les formules suivantes font encore mieux ressortir la différence dans la constitution des deux dérivés éthyliques.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

Acide lactique. — Acide éthyl-lactique. — Lactate mono-éthylique.

10° Les éthers neutres monoéthyliques, soumis à l'action du potassium métallique, dégagent de l'hydrogène et donnent naissance à des dérivés potassés isomériques avec les sels potassiques des *éthers acides.*

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + 2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OK\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right)$$

Lactate monoéthylique. — Potassium. — Hydrogène. — Lactate monoéthylique potassé.

Le lactate monoéthylique potassé est isomérique avec l'éthyl-lactate de potassium $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.$.

Les dérivés potassés des éthers monoéthyliques neutres, traités par l'iodure d'éthyle donnent de l'iodure potassique et des éthers diéthyliques. Un résultat analogue s'obtient en soumettant les sels d'argent des éthers acides à l'action de l'iodure d'éthyle.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OK\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Lactate monoéthylique potassé. — Iodure d'éthyle. — Iodure de potassium. — Lactate diéthylique.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OAg\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$$

Éthyl-lactate d'argent. — Iodure d'éthyle. — Iodure d'argent. — Lactate diéthylique.

11° Soumis à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, les éthers diéthyliques donnent l'amide de l'acide éthylé, en même temps qu'il se forme de l'alcool.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Lactate diéthylique. — Ammoniaque. — Alcool. — Éthyllactamide (lactaméthane).

Ces nouveaux corps, sous l'influence des alcalis, se transforment en ammoniaque et en sels des éthers monoéthyliques acides.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Lactaméthane. — Potasse. — Éthyl-lactate de potassium. — Ammoniaque.

12° En faisant agir le sel potassique d'un acide monatomique sur les acides chlorés obtenus par l'action de l'eau sur les bichlorures des radicaux des acides diatomiques et monobasiques, on obtient des corps qui dérivent de ces acides par la substitution du radical de l'acide monatomique à l'hydrogène alcoolique. Ces corps sont instables ; mais si l'on substitue les éthyl-chlorhydrines de ces acides à leurs chlorhydrines, on donne naissance à des éthers que les alcalis dédoublent en alcool et en sels alcalins de l'acide monatomique et de l'acide diatomique qui entrent dans leur composition.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\K\end{matrix}\right\}O = C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^4H^7O\\OC^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Éthyl-chlorhydrine lactique. — Butyrate de potassium. — Lactobutyrate d'éthyle. — Chlorure de potassium

On obtient des composés analogues par l'action d'un chlorure d'acide monatomique sur l'éther monoéthylique de l'acide diatomique.

13° Soumis à l'influence de la chaleur, les acides diatomiques et monobasiques perdent une molécule d'eau et fournissent un anhydride.

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = H^2O + C^3H^4O''O$$

Acide lactique. — Eau. — Lactide (anhydride lactique).

La formation de ce composé qui a probablement une formule double, est précédée de celle d'un acide condensé qu'on peut obtenir en appliquant une chaleur ménagée.

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right) = H^2O + \begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\O''\end{matrix}\right.\\C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O''\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Acide lactique. — Eau. — Acide dilactique (jadis appelé acide lactique anhydre).

Dans le cas de l'acide lactique cette déshydratation se fait déjà lentement à la température ordinaire, même en présence de l'eau.

Tous les acides diatomiques et monobasiques ne se comportent pas de la même façon ; l'acide β-oxybutyrique, lorsqu'on le chauffe, perd simplement une molécule d'eau et se convertit en acide crotonique solide

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^3\\|\\CH\\\|\\CH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide β-oxybutyrique. — Eau. — Acide crotonique.

Il est très-probable que les acides de M. Franckland se comporteront de la même manière.

14° Les anhydrides, traités par le gaz ammoniac, fournissent des amides que la potasse décompose avec dégagement d'ammoniaque et production d'un sel potassique.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{C^3H^4O''O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Lactamide.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Lactamide.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

15° L'éthylamine réagit aussi sur ces anhydrides. Les amides qui se forment sont isomères avec les éthers amidés produits au moyen des éthers diéthyliques et de l'ammoniaque. En effet, pendant que ces derniers donnent un éther acide et de l'ammoniaque, sous l'influence des alcalis, celles-là donnent dans ce cas, un dégagement d'éthylamine, et l'acide se régénère.

$$\underset{\text{Lactaméthane}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^3\\AzH^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Éthyl-lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

$$\underset{\text{Lactéthylamide.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\AzH(C^2H^5)\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Éthylamine.}}{C^2H^5.AzH^2}$$

Nous avons vu que, lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur les acides monatomiques monochlorés ou monobromés, on obtient une ammoniaque composée correspondant à l'acide diatomique et monobasique de la même série. Cette amine possède encore les propriétés d'un acide et est isomérique avec celle qui se produit dans l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides de ces derniers acides, celle-ci étant neutre.

Pour s'expliquer l'isomérie de ces deux dérivés ammoniacaux on doit considérer que les monamides des acides dont nous nous occupons représentent une molécule d'ammoniaque dans laquelle H est remplacé par un résidu monatomique, dérivé de ces acides par élimination de OH; dès lors, si le groupe OH éliminé renferme l'hydrogène alcoolique, celui qui entre dans la molécule d'ammoniaque comme partie intégrante du résidu contient encore l'hydrogène positif, et l'on a un corps qui est en même temps, amine et acide. C'est un acide monatomique amidé, c'est-à-dire un acide dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe *amidogène* AzH^2. Dans le cas contraire, on obtient une véritable amide qui renferme l'hydrogène alcoolique de l'acide diatomique et qui est neutre.

Cette différence de constitution devient évidente si nous établissons les formules de constitution [1].

Pour le dérivé ammoniacal de l'acide lactique par exemple, nous aurons les deux formules [1].

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}$$

Acide lactamidique ou amido-propionique. — Lactamide.

16° Lorsqu'on traite les acides de ce groupe par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique il se forme de l'eau ; le groupe OH qui renferme l'hydrogène alcoolique est éliminé et le chlore ou le brome s'introduisent dans la molécule ; il se forme dans ce cas un dérivé chloré ou bromé de l'acide monatomique de la même série.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{c} H \\ Cl \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide lactique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Acide chloro-propionique.

17° L'acide iodhydrique ne produit pas de dérivé iodé, mais ramène directement l'acide diatomique à un degré d'oxydation inférieur, le transformant ainsi en un acide monatomique. M. Kekulé interprète ce résultat de la manière suivante :

Suivant lui la réaction se passe d'abord comme avec les acides chlorhydrique ou bromhydrique, seulement l'acide iodhydrique réagit ensuite sur les acides iodés produits au début, de l'iode se sépare et il reste un acide monatomique non iodé.

$$1° \quad C^3H^4O'' \left\{\begin{array}{c} OH \\ OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{c} H \\ I \end{array}\right\} = C^3H^4IO,OH + H^2O$$

Acide lactique. — Acide iodhydrique. — Acide iodo-propionique. — Eau.

[1] Les ammoniaques composées représentant de l'ammoniaque dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène se trouvent remplacés par le radical d'un alcool ou d'un acide, on peut aussi dire qu'elles dérivent de l'alcool ou de l'acide par substitution du groupe AzH^2 à l'oxhydryle ; ainsi l'éthylamine peut être écrite

$$\left.\begin{array}{c} C^2H^5 \\ H \\ H \end{array}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^2H^5.AzH^2.$$

2° $$C^3H^4IO,OH + \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} + C^3H^5O.OH$$

Acide iodo-propionique. Acide iodhydrique. Iode. Acide propionique.

M. Kekulé a démontré, en effet, que les dérivés iodés subissent tous, sous l'influence de l'acide iodhydrique, une double décomposition analogue à la précédente.

Acides condensés dérivés des acides diatomiques et monobasiques. — De même que les alcools diatomiques peuvent former des composés condensés dont la composition représente n molécules d'alcool réunies en une avec élimination de n—1 molécules d'eau; de même les acides polyatomiques peuvent donner naissance à des acides plus condensés dans lesquels le radical polyatomique de l'acide se trouve accumulé, l'oxygène servant de lien entre ces divers radicaux.

Dans cette condensation moléculaire des acides diatomiques monobasiques la formation d'eau à lieu aux dépens d'un OH alcoolique et d'un OH acide, de telle sorte que les anhydrides qui prennent naissance, sont encore des acides diatomiques et monobasiques; ce sont de véritables éthers composés, l'une des molécules de l'acide entrant en réaction par son côté alcoolique et l'autre par son côté acide.

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO.OC\\|\\HO.H^2C\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^2.OH & HO.OC\\|\\CO-O''-H^2C\end{matrix}$$

Acide glycolique. Acide glycolique. Eau. Acide diglycolique.

L'acide deux fois condensé peut s'unir de la même manière avec une nouvelle molécule de l'acide diatomique et donner naissance à un acide trois fois condensé.

$$\begin{matrix}CH^2.OH & CO-O''-H^2C\\|\\CO-O''-H^2C & HO.OC\end{matrix}$$

Acide triglycolique.

Il peut aussi perdre directement une molécule d'eau et fournir un anhydride.

$$\begin{matrix}CH^2.OH & HO.OC\\|\\CO-O''-H^2C\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}CH^2-O''-OC\\|\\CO-O''-H^2C\end{matrix}$$

Acide diglycolique. Eau. Glycolide (Anhydride diglycolique.)

L'acide lactique donne des acides condensés analogues, dont on connaît *surtout les éthers.*

Cette différence de constitution devient évidente si nous établissons les formules de constitution [1].

Pour le dérivé ammoniacal de l'acide lactique par exemple, nous aurons les deux formules [1].

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}$$

Acide lactamidique ou amido-propionique. — Lactamide.

16° Lorsqu'on traite les acides de ce groupe par l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique il se forme de l'eau ; le groupe OH qui renferme l'hydrogène alcoolique est éliminé et le chlore ou le brome s'introduisent dans la molécule ; il se forme dans ce cas un dérivé chloré ou bromé de l'acide monatomique de la même série.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide lactique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Acide chloro-propionique.

17° L'acide iodhydrique ne produit pas de dérivé iodé, mais ramène directement l'acide diatomique à un degré d'oxydation inférieur, le transformant ainsi en un acide monatomique. M. Kekulé interprète ce résultat de la manière suivante :

Suivant lui la réaction se passe d'abord comme avec les acides chlorhydrique ou bromhydrique, seulement l'acide iodhydrique réagit ensuite sur les acides iodés produits au début, de l'iode se sépare et il reste un acide monatomique non iodé.

$$1^\circ \qquad C^3H^4O''\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} H \\ I \end{array}\right\} = C^3H^4IO,OH + H^2O$$

Acide lactique. — Acide iodhydrique. — Acide iodo-propionique. — Eau.

[1] Les ammoniaques composées représentant de l'ammoniaque dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène se trouvent remplacés par le radical d'un alcool ou d'un acide, on peut aussi dire qu'elles dérivent de l'alcool ou de l'acide par substitution du groupe AzH^2 à l'oxhydryle; ainsi l'éthylamine peut être écrite

$$\left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \\ H \end{array}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^2H^5.AzH^2.$$

2° $$\underset{\text{Acide iodo-propionique.}}{C^3H^4IO,OH} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^5O.OH}$$

M. Kekulé a démontré, en effet, que les dérivés iodés subissent tous, sous l'influence de l'acide iodhydrique, une double décomposition analogue à la précédente.

Acides condensés dérivés des acides diatomiques et monobasiques. — De même que les alcools diatomiques peuvent former des composés condensés dont la composition représente n molécules d'alcool réunies en une avec élimination de $n-1$ molécules d'eau; de même les acides polyatomiques peuvent donner naissance à des acides plus condensés dans lesquels le radical polyatomique de l'acide se trouve accumulé, l'oxygène servant de lien entre ces divers radicaux.

Dans cette condensation moléculaire des acides diatomiques monobasiques la formation d'eau à lieu aux dépens d'un OH alcoolique et d'un OH acide, de telle sorte que les anhydrides qui prennent naissance, sont encore des acides diatomiques et monobasiques; ce sont de véritables éthers composés, l'une des molécules de l'acide entrant en réaction par son côté alcoolique et l'autre par son côté acide.

$$\underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix}HO.OC\\|\\HO.H^2C\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide diglycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.OH & HO.OC\\|\\CO-O''-H^2C\end{matrix}}$$

L'acide deux fois condensé peut s'unir de la même manière avec une nouvelle molécule de l'acide diatomique et donner naissance à un acide trois fois condensé.

$$\underset{\text{Acide triglycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.OH & CO-O''-H^2C\\|\\CO-O''-H^2C & HO.OC\end{matrix}}$$

Il peut aussi perdre directement une molécule d'eau et fournir un anhydride.

$$\underset{\text{Acide diglycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.OH & HO.OC\\|\\CO-O''-H^2C\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Glycolide (Anhydride diglycolique.)}}{\begin{matrix}CH^2-O''-OC\\|\\CO-O''-H^2C\end{matrix}}$$

L'acide lactique donne des acides condensés analogues, dont on connaît *surtout les éthers.*

L'acide dilactique a été obtenu par Pelouze en chauffant modérément l'acide lactique ; il se forme même à la température ordinaire lorsqu'on abandonne l'acide lactique à lui-même.

Cet acide dilactique $\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.$, chauffé plus fort, perd une nouvelle molécule d'eau et donne de la lactide qui possède donc très-probablement la formule suivante (Grimaux) :

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}C^3H^4O''$$

double de celle que nous avons donnée plus haut.

On obtient un éther monoéthylique du premier acide lactique condensé, en traitant le sel de potassium de l'acide ordinaire par l'éthyl-chlorhydrine du même corps.

$$\underset{\text{Éthyl-chlorhydrine lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} Cl \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Dilactate monoéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

Il est infiniment probable que si, dans cette opération, on substituait le sel de potassium de l'éther éthylique à celui de l'acide ordinaire, on obtiendrait l'éther diéthylique du premier acide condensé.

On prépare les composés qui contiennent trois radicaux acides, et qui constituent par conséquent un second degré de condensation, en faisant agir l'anhydride d'un acide de ce groupe sur l'éther diéthylique du même acide.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{(C^3H^4O'')^2O^2} + \underset{\text{Lactate diéthylique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Trilactate diéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ O'' \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.}$$

Le même éther trilactique paraît se former, en même temps que le dilactate monoéthylique, dans l'action de l'éthyl-chlorhydrine lactique sur le lactate de potassium.

Enfin, par l'action de l'éthyl-chlorhydrine d'un acide sur un sel de potasse d'un autre acide, on peut obtenir des acides condensés mixtes qui renferment les radicaux non-seulement de deux acides

distincts, mais encore de deux acides appartenant à deux groupes différents.

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\O''\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\\C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O''\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Éthyl-chlorhydrine lactique.	Succinate de potassium.	Lactosuccinate diéthylique.	Chlorure de potassium.

On voit que les réactions qui donnent naissance à ces produits condensés sont les mêmes que celles qui donnent naissance aux dérivés de condensation des glycols.

Ainsi, pendant que les alcools di- et triéthyléniques s'obtiennent par la réaction de l'oxyde d'éthylène ou de la bromhydrine sur le glycol, le dilactate éthylique et le trilactate diéthylique s'obtiennent par la réaction de l'éther lactique sur la lactide, ou du lactate de potassium sur l'éthyl-chlorhydrine lactique.

Le premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O^3$ serait l'acide carbonique CH^2O^3, qui présenterait vis-à-vis du glycol méthylénique inconnu les mêmes relations que l'acide glycolique vis-à-vis du glycol ordinaire.

L'acide carbonique n'existe pas ; on n'en connaît que l'anhydride, mais comme cet anhydride donne avec les bases alcalines des sels à deux atomes de métal, il est évident que l'acide carbonique, s'il existait serait bibasique, en même temps que diatomique, tandis que ses homologues ne sont que monobasiques. En nous occupant de la basicité et de l'atomicité en général, nous nous efforcerons d'expliquer cette anomalie.

Acides connus de ce groupe. — On connaît : 1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^3$:

Acide glycolique $C^2H^4O^3 = CH^2.OH - CO.OH$ correspondant au glycol éthylénique.

Acide lactique normal $C^3H^6O^3 = CH^2.OH - CH^2 - CO.OH$ correspondant au glycol propylénique normal.

Acide lactique de fermentation $C^3H^6O^3 = CH^3 - CH.OH - CO.OH$ correspondant à l'hémi-isoglycol propylénique.

Acide oxybutyrique normal $C^4H^8O^3 = CH^2.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH$ correspondant à un glycol inconnu.

Acide α-oxybutyrique $C^4H^8O^3 = CH^3 - CH^2 - CH.'H - CO.OH$ cor*respondant à un glycol inconnu.*

L'acide dilactique a été obtenu par Pelouze en chauffant modérément l'acide lactique ; il se forme même à la température ordinaire lorsqu'on abandonne l'acide lactique à lui-même.

Cet acide dilactique $\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ OH \end{matrix}\right.$, chauffé plus fort, perd une nouvelle molécule d'eau et donne de la lactide qui possède donc très-probablement la formule suivante (Grimaux) :

$$C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}C^3H^4O''$$

double de celle que nous avons donnée plus haut.

On obtient un éther monoéthylique du premier acide lactique condensé, en traitant le sel de potassium de l'acide ordinaire par l'éthyl-chlorhydrine du même corps.

$$\underset{\text{Éthyl-chlorhydrine lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} Cl \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Dilactate monoéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OH \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}}$$

Il est infiniment probable que si, dans cette opération, on substituait le sel de potassium de l'éther éthylique à celui de l'acide ordinaire, on obtiendrait l'éther diéthylique du premier acide condensé.

On prépare les composés qui contiennent trois radicaux acides, et qui constituent par conséquent un second degré de condensation, en faisant agir l'anhydride d'un acide de ce groupe sur l'éther diéthylique du même acide.

$$\underset{\text{Anhydride lactique.}}{(C^3H^4O'')^2O^2} + \underset{\text{Lactate diéthylique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Trilactate diéthylique.}}{\begin{matrix} C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \\ C^3H^4O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OC^2H^5 \\ O'' \\ O'' \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right.}$$

Le même éther trilactique paraît se former, en même temps que le dilactate monoéthylique, dans l'action de l'éthyl-chlorhydrine lactique sur le lactate de potassium.

Enfin, par l'action de l'éthyl-chlorhydrine d'un acide sur un sel *de potasse d'un* autre acide, on peut obtenir des acides condensés *mixtes qui* renferment les radicaux non-seulement de deux acides

distincts, mais encore de deux acides appartenant à deux groupes différents.

$$2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\right) + C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. = \begin{matrix}C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\O''\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\\C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O''\\OC^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Éthyl-chlorhydrine lactique.	Succinate de potassium.	Lactosuccinate diéthylique.	Chlorure de potassium.

On voit que les réactions qui donnent naissance à ces produits condensés sont les mêmes que celles qui donnent naissance aux dérivés de condensation des glycols.

Ainsi, pendant que les alcools di- et triéthyléniques s'obtiennent par la réaction de l'oxyde d'éthylène ou de la bromhydrine sur le glycol, le dilactate éthylique et le trilactate diéthylique s'obtiennent par la réaction de l'éther lactique sur la lactide, ou du lactate de potassium sur l'éthyl-chlorhydrine lactique.

Le premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n}O^3$ serait l'acide carbonique CH^2O^3, qui présenterait vis-à-vis du glycol méthylénique inconnu les mêmes relations que l'acide glycolique vis-à-vis du glycol ordinaire.

L'acide carbonique n'existe pas ; on n'en connaît que l'anhydride, mais comme cet anhydride donne avec les bases alcalines des sels à deux atomes de métal, il est évident que l'acide carbonique, s'il existait serait bibasique, en même temps que diatomique, tandis que ses homologues ne sont que monobasiques. En nous occupant de la basicité et de l'atomicité en général, nous nous efforcerons d'expliquer cette anomalie.

Acides connus de ce groupe. — On connaît : 1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^3$:

Acide glycolique $C^2H^4O^3 = CH^2.OH - CO.OH$ correspondant au glycol éthylénique.

Acide lactique normal $C^3H^6O^3 = CH^2.OH - CH^2 - CO.OH$ correspondant au glycol propylénique normal.

Acide lactique de fermentation $C^3H^6O^3 = CH^3 - CH.OH - CO.OH$ correspondant à l'hémi-isoglycol propylénique.

Acide oxybutyrique normal $C^4H^8O^3 = CH^2.OH - CH^2 - CH^2 - CO.OH$ correspondant à un glycol inconnu.

Acide α-oxybutyrique $C^4H^8O^3 = CH^3 - CH^2 - CH.'H - CO.OH$ cor*respondant à un glycol inconnu.*

Acide β-oxybutyrique $C^4H^8O^3 = CH^3 - CH.OH - CH^2 - CO.OH$ correspondant à l'hémi-isoglycol butylénique.

Acide oxyisobutyrique identique avec les acides butyllactique, acétonique et diméthoxalique $C^4H^8O^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> CH.OH - CO.OH$ correspondant à l'hémi-pseudoglycol butylénique.

Acide oxyvalérique $C^5H^{10}O^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> CH - CH.OH - CO.OH$ correspondant probablement à l'hémi-isoglycol amylénique.

Acide éthométhoxalique $C^5H^{10}O^3 = \begin{matrix} CH^3 - CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> C.OH - CO.OH$ correspondant à un glycol inconnu.

Acide leucique $C^6H^{12}O^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> CH - CH^2 - CH.OH - CO.OH$ correspondant probablement à l'héxylène-glycol.

Acide diéthoxalique $C^6H^{12}O^3 = \begin{matrix} CH^3 - CH^2 \\ CH^3 - CH^2 \end{matrix}\!\!> C.OH - CO.OH$ correspondant à un glycol inconnu.

Acide amylglycolique

$$C^7H^{14}O^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> CH - CH^2 - CH^2 - CH.OH - CO.OH.$$

Acide diisopropyl-oxalique $C^8H^{16}O^3 = \begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!> C.OH - CO.OH.$

Acide éthylamoxalique $C^9H^{18}O^3 = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\!\!> C.OH - CO.OH.$

Acide diamoxalique $C^{12}H^{24}O^3 = \begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix}\!\!> C.OH - CO.OH.$

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^3$.

Acide oxyhypogéique $C^{16}H^{30}O^3 = C^{15}H^{28} < \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix}$.

Acide ricinoléique $C^{18}H^{34}O^3 = C^{17}H^{32} < \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix}$.

Acide ricinélaïdique $C^{18}H^{34}O^3$.

Acide oxyérucique $C^{22}H^{42}O^3 = C^{21}H^{40} < \begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix}$.

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^3$.

Acide gaïacique $C^6H^8O^3$.

4° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^3$:

On ne connaît encore aucun acide.

Les acides des séries $C^nH^{2n-8}O^3$, $C^nH^{2n-10}O^3$ etc. appartiennent à la *série aromatique.*

ÉTUDE DES PLUS IMPORTANTS DE CES ACIDES.

Acides lactiques $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH+\\OH-\end{matrix}\right.$. On en connaît deux, l'acide lactique de fermentation et l'acide lactique normal. Ces deux acides peuvent être obtenus par une foule de procédés et se trouvent dans la chair des animaux après la mort.

Pendant longtemps on avait considéré l'acide lactique des muscles comme un corps unique, identique avec l'acide lactique normal, de là le nom d'acide sarcolactique que porte cet acide, mais M. Wislicenus a montré récemment qu'il existe deux acides dans les muscles, un acide très-voisin de l'acide lactique de fermentation qui ne s'en distingue que par quelque différence dans la quantité d'eau de cristallisation de ses sels et par sa propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière, et un acide identique avec l'acide lactique normal ; le nom d'acide sarcolactique doit donc être abandonné,

On désigne souvent ces deux acides lactiques par les noms d'acide éthyléno- et éthylidéno-lactique, qui rendent compte de leur constitution le premier peut, en effet, être considéré comme contenant le radical éthylène $\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}$ et le second le radical éthylidène $\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\end{matrix}$.

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide lactique normal ou éthylénolactique. — Acide de fermentation ou éthylidénolactique.

Le second de ces acides est de beaucoup le mieux étudié et nous développerons un peu son histoire.

Préparation. — 1° L'acide lactique prend naissance dans une fermentation particulière des diverses espèces de sucre, de l'amidon et des substances analogues. C'est même ainsi qu'on le prépare ordinairement. A cet effet, on mélange de l'eau, du sucre de canne, du lait caillé et écrémé, de l'acide tartrique et du fromage pourri dans les proportions que nous avons indiquées à propos de l'acide butyrique *(p. 278), et l'on abandonne ce mélange à lui-même à la*

température de 30° à 35° en le remuant plusieurs fois par jour. Au bout de dix jours environ, on le trouve pris en une bouillie épaisse de lactate de calcium. On y ajoute alors dix kilogrammes d'eau bouillante et 15 grammes de chaux caustique; on fait bouillir pendant une demi-heure, et l'on passe par une toile.

Le liquide évaporé presque jusqu'à siccité, et abandonné à lui-même pendant quatre ou cinq jours, laisse déposer du lactate de calcium cristallin. On exprime ce sel, on le délaye dans un dixième de son poids d'eau chaude, on l'exprime de nouveau, et l'on répète encore deux ou trois fois cette opération.

Lorsque le lactate calcique est suffisamment sec, on le dissout dans deux fois son poids d'eau bouillante, et l'on ajoute à cette solution 210 grammes d'acide sulfurique par kilogramme de sel de calcium. Cet acide doit être étendu de son poids d'eau. Il se forme un abondant précipité de sulfate calcique que l'on sépare en filtrant la liqueur encore chaude sur une toile.

Le liquide filtré est ensuite additionné de 289 grammes de carbonate de zinc par 210 grammes d'acide sulfurique employé, on le fait bouillir pendant un quart d'heure, et on le filtre bouillant; le lactate de zinc se dépose en cristaux par le refroidissement de la liqueur, et il suffit de le laver à l'eau froide pour le débarrasser de la petite quantité de sulfate dont il est souillé. L'ébullition de l'acide lactique avec le carbonate de zinc ne doit pas se prolonger au delà d'un quart d'heure, parce que, si elle se prolongeait plus, il se formerait un sous-sel peu soluble, ce qui ferait perdre une grande portion du produit.

Le lactate de zinc pur dissous dans sept fois et demie son poids d'eau bouillante, est traité par un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfure de zinc, même après le refroidissement de la liqueur. On filtre, on porte à l'ébullition la liqueur filtrée pour chasser l'hydrogène sulfuré qu'elle renferme, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

Il importe, lorsqu'on prépare l'acide lactique en faisant fermenter le sucre, d'arrêter la fermentation après que la masse est devenue épaisse, sans quoi l'acide lactique se convertirait en acide butyrique.

2° *L'acide lactique* prend naissance lorsqu'on soumet une solu*tion aqueuse* d'alanine à l'action d'un courant d'acide azoteux.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^4O''.OH\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Alanine — Acide azoteux. — Azote. — Eau. — Acide lactique.

3° L'acide lactique se produit encore lorsqu'on chauffe l'acide chloropropionique avec de l'oxyde d'argent humide.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^3H^4ClO\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 2\left(C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)$$

Acide chloropropionique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Chlorure d'argent. — Acide lactique.

4° M. Wurtz a réussi à préparer l'acide lactique par l'oxydation de l'hémi-isoglycol-propylénique.

$$C^3H^{6''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Hémi-isoglycol propylénique. — Oxygène. — Eau. — Acide lactique.

5° L'acide lactique se forme lorsqu'on abandonne un mélange d'aldéhyde, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique.

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CHO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Aldéhyde. — Acide cyanhydrique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Chlorure d'ammonium. — Acide lactique.

6° M. Wislicenus a obtenu l'acide lactique ou plutôt l'acide éthyl-lactique en décomposant par la potasse la cyanéthyline du glycol éthylidénique, préparée en traitant la chloréthyline $CH^3 — CH.Cl.OC^2H^5$ par le cyanure de potassium.

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OC^2H^5\\|\\CAz\end{matrix} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + \begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OC^2H^5\\|\\CO.OK\end{matrix}$$

Cyanéthyline du glycol éthylidénique. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque. — Éthyl-lactate de potassium.

En substituant la cyanéthyline du glycol éthylénique au dérivé éthylidénique on obtient l'acide lactique normal ou éthyléno-lactique.

7° L'acide lactique prend encore naissance lorsqu'on traite l'acide pyruvique par l'hydrogène naissant.

$$CH^3 - CO - CO.OH + H^2 = CH^3 - CH.OH - CO.OH$$

Acide pyruvique. — *Hydrogène.* — Acide lactique.

Cette transformation est entièrement analogue à celle de l'acétone ordinaire en alcool isopropylique.

Propriétés. — L'acide lactique constitue un liquide incolore d'une consistance sirupeuse, dont la densité est de 1,215 à 20°,5; il est sans odeur, d'une saveur fort acide, et très-hygrométrique. L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions, l'éther le dissout moins; un froid de — 24° ne le solidifie pas.

Deux gouttes d'acide lactique coagulent sur-le-champ 100 grammes de lait. Cet acide coagule aussi l'albumine.

L'acide lactique ne trouble pas les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, il dégage de l'acide acétique lorsqu'on le fait bouillir avec les acétates, et dissout le phosphate de calcium des os.

Les acétates de zinc et de magnésium en solution aqueuse sont décomposés par l'acide lactique : du lactate de zinc ou de magnésium se dépose et de l'acide acétique devient libre.

La solution aqueuse du lactate de cuivre donne une liqueur bleue lorsqu'on y ajoute de l'hydrate de potassium; l'hydrate de calcium précipite à l'état d'hydrate tout le cuivre que la solution alcaline renferme.

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, l'acide lactique donne un dégagement d'oxyde de carbone pur, et le mélange brunit.

Chauffé avec un mélange de bioxyde de manganèse, de sel marin et d'acide sulfurique, l'acide lactique donne du chloral et de l'aldéhyde; lorsque le dégagement de chlore est insuffisant, l'aldéhyde prédomine. L'acide azotique bouillant transforme l'acide lactique en acide oxalique.

Chauffé à 140°, en vase clos, avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide lactique se dédouble en aldéhyde et acide formique.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Acide lactique. Aldéhyde. Acide formique.

Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 200° un mélange de 10 parties d'acide lactique sirupeux et de 14 parties d'acide *benzoïque, de l'*eau se dégage et il se forme un nouvel acide, l'a*cide benzolactique*.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^5O,OH} = \underset{\text{Acide benzolactique.}}{C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OC^7H^5O\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide benzolactique est l'homologue de l'acide benzoglycolique qui se produit lorsqu'on traite l'acide hippurique par les vapeurs nitreuses.

Lorsqu'on soumet l'acide lactique sirupeux à la température de 140°, il distille d'abord de l'acide lactique très-dilué et il se forme de l'acide dilactique $\begin{matrix}C^3H^4O''\\C^3H^4O''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.$ qui, à une température plus élevée, perd une nouvelle molécule d'eau et se convertit en lactide ou anhydride lactique $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}C^3H^4O''$.

La lactide est un corps bien cristallisé qui fond à 107°.

Fortement chauffée, la lactide distille en se décomposant partiellement. Parmi ses produits de décomposition, on trouve de l'aldéhyde, de l'acide citraconique, de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone.

$$\underset{\text{Lactide.}}{C^6H^8O^4} = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{2C^2H^4O}$$

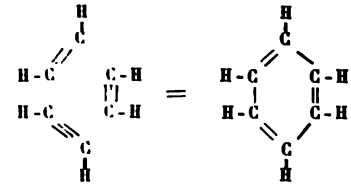
$$\underset{\text{Acide lactique.}}{4C^3H^6O^3} = \underset{\text{Acide citraconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{3C^2H^4O} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

Bien que diatomique, l'acide lactique est monobasique. Il n'échange qu'un atome d'hydrogène contre les métaux. Aussi les lactates neutres ont-ils pour formule $C^3H^4O''\left\{\begin{matrix}OH\\OM''\end{matrix}\right.$

Les lactates sont tous insolubles dans l'éther, facilement solubles dans l'eau bouillante et peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. Les lactates alcalins font exception, ils se dissolvent aisément dans l'eau froide.

Nous ne parlerons pas ici des nombreuses réactions qui ont établi la nature diatomique et monobasique de l'acide lactique, ne voulant pas nous répéter. Nous avons traité cette question d'une manière complète, en nous occupant des acides diatomiques et monobasiques en général. En effet, c'est l'acide lactique, le plus complétement étudié de tous ces acides, que nous avons continuellement choisi comme exemple.

du rouge sombre; trois molécules de ce corps se condensent en une seule, et il se forme de la benzine. Cette synthèse élégante de la benzine conduit directement à la formule hexagonale de M. Kekulé; elle est due à M. Berthelot.



3 molécules d'acétylène. 1 molécule de benzine.

2° On prépare les hydrocarbures de cette série en faisant agir la chaux au rouge sombre sur les acides monatomiques dont ils diffèrent par CO^2, ou sur les acides *n*-atomiques dont ils diffèrent par *n*-CO^2.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5.CO^2H} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CaCO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

$$\underset{\text{Acide toluïque.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CaCO^3} + \underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5.CH^3}$$

$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chaux.}}{2CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{2CaCO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^6(CO^2H)^6} + \underset{\text{Chaux.}}{6CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{6CaCO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Ce mode de préparation est tout à fait semblable au quatrième mode que nous avons indiqué pour la préparation du méthane et de ses homologues (t. II, p. 46).

3° MM. Fittig et Tollens ont obtenu les homologues de la benzine, en chauffant avec du sodium un mélange de benzine bromée, de toluène bromé, etc., et du bromure ou de l'iodure d'un radical alcoolique, etc.

$$\underset{\text{Benzine bromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{CH^3Br} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Méthylbenzine ou toluène.}}{C^6H^5.CH^3}$$

Les cyanures destinés à ces réactions doivent être préparés en chauffant les bromures des mêmes radicaux avec une solution de cyanure de potassium dans l'alcool ordinaire.

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\}} + 2\underset{\text{Cyanure potassique.}}{\left(\left.\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\right\}\right)} = 2\underset{\text{Bromure potassique.}}{\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(CAz)^2\end{matrix}\right\}}$$

Il n'est pas nécessaire, pour la préparation des acides dont nous parlons, de purifier les dicyanhydrines.

Troisième procédé. — On peut obtenir plusieurs de ces acides en fixant l'hydrogène sur d'autres acides moins hydrogénés; ainsi l'acide itaconique et ses isomères, les acides citraconique et mésaconique, peuvent fixer H^2 et se convertir en acide pyrotartrique.

Il en est de même des acides maléique et fumarique, qui, en fixant H^2 donnent de l'acide succinique.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$

$$\underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

Quatrième procédé. — Des acides de ce groupe prennent encore naissance dans l'action de la chaleur sur d'autres acides plus compliqués. C'est ainsi qu'en faisant agir la chaleur sur l'acide tartrique, on donne naissance à l'acide pyrotartrique.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Cinquième procédé. — On obtient un grand nombre de ces acides en traitant par un oxydant énergique (acide azotique, permanganate de potassium) une foule de matières organiques, par exemple les graisses; on obtient dans ce cas de l'acide succinique et plusieurs de ses homologues. La molécule de la substance grasse est entièrement détruite; et l'on ne peut observer aucune relation simple entre les corps générateurs et leurs dérivés.

Sixième procédé. — On obtient ces acides en décomposant les acides monatomiques cyanés par la potasse.

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES.

Ces acides contiennent deux groupes carboxyles CO.OH et peuvent être considérés comme formés par la fixation de ces deux groupes carboxyles sur un radical diatomique; ainsi la formule générale des acides saturés de cette série peut être écrite

$$C^nH^{2n''} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Cette formule présente un grand intérêt car la plupart des synthèses et des réactions de ces acides en découlent directement.

Préparation. — *Premier procédé.* — On peut obtenir ces acides par l'oxydation des glycols primaires correspondants.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{2\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O)}$$

Toutefois, on n'a constaté cette réaction que sur l'éthylène-glycol; il est probable que le propylène-glycol primaire fournirait de même de l'acide malonique, mais jusqu'à présent on n'a pas tenté l'expérience. Dans la série supérieure on ne connaît pas encore les glycols entièrement primaires.

Deuxième procédé. — On fait bouillir les dicyanures des radicaux alcooliques diatomiques avec une solution alcoolique concentrée de potasse; il se dégage de l'ammoniaque, et il reste en dissolution le sel alcalin d'un acide qui correspond au glycol supérieur de deux termes à celui dont on a employé la dicyanhydrine.

Ainsi la dicyanhydrine du glycol $C^2H^6O^2$ donne l'acide succinique, $C^4H^6O^4$, correspondant au butylène-glycol normal et primaire, $C^4H^{10}O^2$, lequel constitue le deuxième homologue supérieur du glycol ordinaire.

La réaction qui donne lieu à la formation de ces acides au moyen des éthers cyanhydriques et de la potasse, est exprimée par l'équation suivante, ou par une équation analogue.

$$\underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CAz \end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O)} = \underset{\text{Succinate de potassium.}}{\begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3}$$

Les cyanures destinés à ces réactions doivent être préparés en chauffant les bromures des mêmes radicaux avec une solution de cyanure de potassium dans l'alcool ordinaire.

$$\underset{\text{Bromure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\Br^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanure potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Bromure potassique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\(CAz)^2\end{matrix}\right\}}$$

Il n'est pas nécessaire, pour la préparation des acides dont nous parlons, de purifier les dicyanhydrines.

Troisième procédé. — On peut obtenir plusieurs de ces acides en fixant l'hydrogène sur d'autres acides moins hydrogénés; ainsi l'acide itaconique et ses isomères, les acides citraconique et mésaconique, peuvent fixer H^2 et se convertir en acide pyrotartrique.

Il en est de même des acides maléique et fumarique, qui, en fixant H^2 donnent de l'acide succinique.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4}$$

$$\underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

Quatrième procédé. — Des acides de ce groupe prennent encore naissance dans l'action de la chaleur sur d'autres acides plus compliqués. C'est ainsi qu'en faisant agir la chaleur sur l'acide tartrique, on donne naissance à l'acide pyrotartrique.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Cinquième procédé. — On obtient un grand nombre de ces acides en traitant par un oxydant énergique (acide azotique, permanganate de potassium) une foule de matières organiques, par exemple les graisses; on obtient dans ce cas de l'acide succinique et plusieurs de ses homologues. La molécule de la substance grasse est entièrement détruite; et l'on ne peut observer aucune relation simple entre les corps générateurs et leurs dérivés.

Sixième procédé. — On obtient ces acides en décomposant les acides monatomiques cyanés par la potasse.

$$\begin{array}{l} CAz \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = AzH^3 + \begin{array}{l} CO.OK \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

Acide β-cyanopropionique — Potasse. — Ammoniaque. — Succinate de potassium.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH-CAz \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = AzH^3 + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH-CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

Acide α-cyanopropionique. — Potasse. — Ammoniaque. — Isosuccinate de potassium.

Quant aux acides monatomiques cyanés, on les prépare en chauffant l'acide monatomique chloré, bromé ou iodé correspondant avec du cyanure de potassium; ainsi les deux acides cyanopropioniques ont été obtenus au moyen des acides β-iodopropionique et α-bromopropionique.

Septième procédé. On peut préparer synthétiquement les acides diatomiques et bibasiques en chauffant les acides monatomiques bromés ou chlorés avec de l'argent finement divisé.

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2Cl \\ CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} = 2\left(\begin{matrix} Ag \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Deux molécules d'acide monochloracétique. — Argent. — Chlorure d'argent. — Acide succinique.

Propriétés. — On conçoit que dans ce groupe d'acides comme dans tous les autres, on puisse rencontrer des corps saturés et des corps non saturés.

Ceux de ces corps qui ne sont point saturés présentent des caractères que l'on ne retrouve pas dans les autres ; ainsi diviserons-nous l'étude des propriétés des acides de ce groupe en deux parties, l'une destinée aux acides saturés et l'autre à ceux qui ne le sont pas.

Acides saturés. — 1° Ces acides sont bibasiques, c'est-à-dire ont deux atomes d'hydrogène typique, tous deux remplaçables par *des métaux* positifs. Ils peuvent former deux classes de sels : des *sels acides,* résultant de la substitution d'un radical métallique à

un atome d'hydrogène, et des sels neutres résultant du remplacement des deux atomes d'hydrogène par deux atomes de métal.

2° Par les procédés décrits ailleurs pour la préparation des éthers composés, on obtient des éthers à deux radicaux alcooliques. Ces éthers, soumis à l'influence des alcalis, se saponifient complétement. Il se produit deux molécules d'alcool et un sel neutre de l'acide dont l'éther contenait les éléments.

$$\underset{\text{Succinate neutre d'éthyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Succinate neutre de potassium.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Toutefois, si l'on saponifie ces éthers par une quantité de potasse inférieure de moitié à celle qu'exige une saponification complète, un seul atome d'éthyle s'élimine à l'état d'alcool : il se produit alors un sel de potassium d'un éther acide à l'aide duquel on peut obtenir cet éther acide lui-même.

$$\underset{\text{Succinate neutre d'éthyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Éthyl-succinate de potassium.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.}$$

Ces acides forment donc deux éthers : l'un avec deux radicaux alcooliques, l'autre avec un seul de ces radicaux; mais il est à remarquer que, contrairement à ce qui se produit avec les acides monobasiques et diatomiques, il n'existe ici qu'un seul éther monoalcoolique, lequel est toujours acide. Ceci découle de ce fait, qu'ici les deux atomes d'hydrogène typique ont les mêmes propriétés, tandis que dans les acides monobasiques et diatomiques, ils ont des propriétés différentes.

3° Ils sont susceptibles, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, de perdre les éléments de l'eau en fournissant des anhydrides.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Ces anhydrides peuvent s'unir de nouveau à l'eau et reconstituer l'acide dont ils dérivent.

4° Ces acides, en perdant une fois ou deux le groupe HO, donnent soit des résidus monatomiques, soit des résidus diatomiques.

$$HO-R''-OH - OH = (HO-R'')'$$
$$HO-R''-OH - 2OH = R''$$

Le premier de ces radicaux peut se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque, et le composé qui résulte de cette substitution $\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\H^2\end{matrix}\right\}Az$, est acide. On ne saurait concevoir un isomère neutre de ce corps. Puisque les deux atomes d'hydrogène typique sont positifs dans cette classe d'acides, quel que soit celui qu'on enlève, celui qui reste est toujours positif.

Le radical diatomique R″ peut se substituer à H^2 dans le type simple ammoniaque; de là des corps qui prennent le nom d'imides $\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az$, mais il peut aussi se substituer à H^2 dans le type Az^2H^6. Il donne alors une diamide neutre $\left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$.

Ex. $$C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide succinique.

$$\left(C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.OH\\CO\end{matrix}\right)'$$

Résidu monatomique de l'acide succinique.

$$\left(C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''$$

Radical diatomique de l'acide succinique.

$$C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH$$

Succinimide.

$$C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.OH\\CO.AzH^2\end{matrix}$$

Acide succinamique.

$$C^2H^{4''}<\begin{matrix}CO.AzH^2\\CO.AzH^2\end{matrix}$$

Diamide succinique (succinamide).

5° Le perchlorure de phosphore transforme les acides de ce groupe en chlorures de leur radical.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Perchlorure. de phosphore.}}{2PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{2PCl^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorure de succinyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Ces chlorures sont entièrement décomposables par l'eau avec régénération de leurs acides respectifs.

$$\underset{\text{Chlorure de succinyle.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

6° Distillés avec un excès de base, ces acides perdent deux molécules d'anhydride carbonique et donnent naissance chacun à un *hydrocarbure*. Celui-ci n'est autre que l'hydrocarbure fondamental

d'une série qui est inférieure de deux termes à celle de l'acide dont il provient. Ainsi l'acide adipique $C^6H^{10}O^4$, qui appartient à la série hexylique, donne l'hydrure de butyle C^4H^{10}, hydrocarbure fondamental de la série butylique. Cette série est inférieure de deux termes à la série hexylique dont le terme correspondant à l'hydrure de butyle, l'hydrure d'hexyle C^6H^{14}, contient deux fois CH^2 de plus.

$$\underset{\text{Acide adipique.}}{C^4H^{8''}\left\langle\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO.O} + \underset{\text{Hydrure de butyle.}}{C^4H^{8''}\left\langle\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. = C^4H^{10}}$$

On voit qu'en distillant les acides de ce groupe avec un excès de base, on descend de deux termes dans la série homologue, tandis que l'on descend d'un terme seulement lorsqu'on soumet à un traitement sembable les acides monatomiques.

7° En présence de l'eau, le brome agit à chaud sur ces acides. On peut obtenir facilement les dérivés monobromés et bibromés en opérant dans des tubes scellés à la lampe; soumis à l'action simultanée de l'oxyde d'argent et de l'eau à la température de l'ébullition, les produits bromés perdent tout leur brome à l'état de bromure d'argent. A chaque molécule de brome se substitue le groupe OH. Il en résulte des acides nouveaux qui diffèrent de ceux dont ils proviennent par un ou deux atomes d'oxygène en plus, et dont, par conséquent, l'atomicité est supérieure à celle de ces derniers.

$$\underset{\text{Acide monobromo-succinique.}}{2C^4H^5BrO^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide malique.}}{2C^4H^6O^5}$$

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

Les acides malique et tartrique diffèrent de l'acide succinique, le premier par un et le second par deux atomes d'oxygène. Le premier est un acide triatomique, le second tétratomique.

8° Lorsqu'on les traite par la baryte, les acides bibromés peuvent perdre une molécule d'acide bromhydrique et se transformer en acides non saturés monobromés.

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{2C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Baryte.}}{BaO} = \underset{\text{Bromure de baryum.}}{BaBr^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide bromo-maléique.}}{2C^4H^3BrO^4}$$

Si l'alcali est en excès, il peut même se séparer deux molécules d'acide bromhydrique.

$$\underset{\text{Acide dibro-pyrotartrique.}}{C^5H^6Br^2O^4} + \underset{\text{Hydrate de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Acide aconique.}}{C^5H^4O^4}$$

Acides non saturés. — 1° Ces acides dérivent des précédents par perte de deux atomes d'hydrogène. Le nombre d'isomères possibles ici est plus considérable que dans la série saturée, aussi connaît-on deux acides de la formule $C^4H^4O^4$ qui correspondent tous deux à l'acide succinique normal; de même à l'acide pyrotartrique $C^5H^8O^4$ correspondent quatre acides non saturés qui ont, tous quatre, pour formule $C^5H^6O^4$, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique et l'acide paraconique.

2° Comme les acides saturés, ceux qui ne le sont pas donnent un anhydride par l'action de la chaleur, et un bichlorure sous l'influence du perchlorure de phosphore. On ignore s'ils produisent un hydrogène carboné lorsqu'on les distille avec un excès de base.

3° Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, ils en absorbent assez pour passer à l'état d'acides saturés.

$$\underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

Dans ce cas, les divers isomères non saturés donnent un produit saturé unique : l'acide pyrotartrique jouit des mêmes propriétés, qu'il provienne de l'hydrogénation de l'acide itaconique, de l'acide citraconique ou de l'acide mésaconique.

4° Le brome se combine directement aux acides non saturés, en donnant des dérivés bibromés d'acides saturés. Ainsi, l'acide fumarique se transforme, dans ce cas, en acide dibromo-succinique.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4}$$

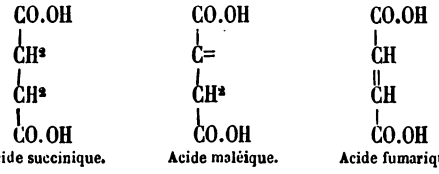
On doit toutefois remarquer que tandis que la fixation d'hydrogène réduit les divers isomères non saturés en un produit identique, la fixation du brome donne lieu à la formation de produits bromés isomères entre eux, comme les acides qui les ont engendrés. Lorsqu'on substitue l'hydrogène au brome de ces divers composés bromés isomères, on retombe sur l'acide saturé unique.

5° Ces acides s'unissent aussi à l'acide bromhydrique ; il se forme des dérivés monobromés des corps saturés correspondants. Il est probable que dans ce cas l'isomérie persiste.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} = \underset{\text{Acide mono-bromo-succinique.}}{C^4H^5BrO^4}$$

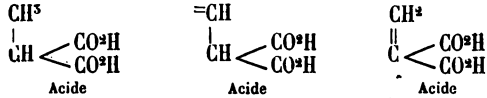
Ces faits intéressants découverts par M. Kekulé s'expliquent très-facilement, si nous nous reportons aux formules de constitution de ces acides.

La soustraction de deux atomes d'hydrogène des acides saturés peut se faire aux différents endroits de la molécule et la théorie prévoit l'existence de plusieurs acides isomères. Ainsi, pour les acides $C^4H^4O^4$ qui dérivent de l'acide succinique normal $C^4H^6O^4$ par perte de deux atomes d'hydrogène, elle indique deux isomères.



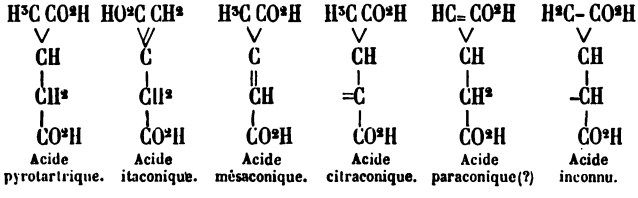
Acide succinique. Acide maléique. Acide fumarique.

De même l'acide isosuccinique peut donner deux acides $C^4H^4O^4$ isomériques.



Acide isosuccinique. Acide inconnu. Acide isofumarique.

Théoriquement il peut exciter 5 acides $C^5H^6O^4$ correspondant à l'acide pyrotartrique :



Acide pyrotartrique. Acide itaconique. Acide mésaconique. Acide citraconique. Acide paraconique(?) Acide inconnu.

L'acide représenté par la dernière formule n'est pas connu ; il est *même probable qu'il ne* pourra exister à l'état de liberté, car il

contient deux atomes de carbone qui ont seulement trois atomicités satisfaites et qui ne peuvent pas se saturer.

Si l'on ajoute de l'hydrogène à ces acides non saturés, la molécule prend, dans tous les cas, la forme unique que nous avons assignée à l'acide saturé. Au contraire, ajoute-t-on du brome, celui-ci prend la place de l'hydrogène qui manque, et, par suite, se trouve occuper des positions diverses, selon que la lacune laissée par la disparition de l'hydrogène est à un point ou à un autre.

Il y aura donc plusieurs acides bromés isomères ; les deux acides $C^4H^4O^4$ qui sous l'influence de l'hydrogène fournissent le même acide succinique donnent, lorsqu'on les unit au brome, deux acides bromés :

$$\begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CBr^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Bibromure d'acide maléique ou acide maléo-bibromosuccinique. — Bibromure d'acide fumarique ou acide fumaro-bibromosuccinique.

Acides condensés. — Les radicaux diatomiques de ce groupe doivent avoir, comme tous les autres, la propriété de s'accumuler dans les molécules, en donnant des produits de condensation. Toutefois, ces produits ont été peu étudiés. Jusqu'à ce jour, on ne connaît d'autre acide condensé de ce groupe que l'acide disuccinique décrit par M. Schiff. Cet acide se forme, suivant ce chimiste, lorsqu'on chauffe l'acide succinique avec assez de ménagement pour ne pas en produire la déshydratation complète.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{2\left(C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide dissuccinique.}}{\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\O''\\OH\end{matrix}\right.\\C^4H^4O^{2''}\end{matrix}}$$

Acides de ce groupe actuellement connus. — 1° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O^4$:

	Points de fusion.
Acide oxalique $C^2H^2O^4 = CO.OH-CO.OH$.	»
Acide malonique, $C^3H^4O^4 = CH^{2''} < \begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$	140°

	Points de fusion.
Acide succinique, $C^4H^6O^4 = \begin{matrix} CH^2-CO.OH \\ \vert \\ CH^2-CO.OH \end{matrix}$	180°
Acide isosuccinique $C^4H^6O^4 = \begin{matrix} CH^3 \\ \vert \\ CH < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \end{matrix}$	129°,5
Acide pyrotartrique, $C^5H^8O^4 = C^3H^{6''} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	112°
Acide adipique, $C^6H^{10}O^4 = C^4H^{8''} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	145°
Acide pimélique, $C^7H^{12}O^4 = C^5H^{10''} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	114°
Acide subérique, $C^8H^{14}O^4 = C^6H^{12''}(CO.OH)^2$	140°
Acide azaléique $C^9H^{16}O^4 = C^7H^{14''}(CO.OH)^2$	106°
Acide sébacique, $C^{10}H^{18}O^4 = C^8H^{16''}(CO.OH)^2$	128°
Acide brassylique $C^{11}H^{20}O^4 = C^9H^{18''}(CO.OH)^2$	108°,5
Acide roccellique $C^{17}H^{32}O^4 = C^{15}H^{30''}(CO.OH)^2$	132°

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^4$:

Acide maléique $C^4H^4O^4$	130°
Acide fumarique $C^4H^4O^4$	200°
Acide isofumarique $C^4H^4O^4$	»
Acide itaconique $C^5H^6O^4$	161°
Acide mésaconique $C^5H^6O^4$	208°
Acide citraconique $C^5H^6O^4$	80°
Acide paraconique $C^5H^6O^4$ (*)	70°
Acide muconique $C^6H^8O^4$ (*)	195°
Acide oxybénoléique $C^{22}H^{40}O^4$	90°

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^4$:

Acide aconique $C^5H^4O^4$ (*)	154°

ÉTUDE DES ACIDES LES PLUS IMPORTANTS DE CE GROUPE.

Acide oxalique, $C^2H^2O^4$. — L'acide oxalique, premier terme de la série des acides qui répondent à la formule générale $C^nH^{2n-2}O^4$,

(*) La basicité des acides paraconiques, muconique et aconique n'est pas suffisamment fixée; jusqu'ici on n'a pu obtenir que des sels contenant un atome de métal monatomique. Il se peut par conséquent que ces acides ne soient réellement que *monobasiques*.

a une molécule beaucoup moins stable que ses homologues, et, par suite jouit de propriétés particulières.

Préparation. — L'acide oxalique prend naissance toutes les fois que l'on oxyde fortement une substance organique. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à faire bouillir du sucre avec de l'acide azotique concentré, à évaporer la solution et à faire cristalliser le résidu. On peut aussi extraire cet acide de plusieurs végétaux du genre *rumex* et d'*oxalis*, dans lesquels il existe à l'état de sels acides. Enfin on l'extrait de l'oxalate de potassium qui se produit en quantité notable, lorsqu'on soumet la cellulose impure (sciure de bois) à l'action de la potasse fondue.

L'acide oxalique se produit encore dans une foule de réactions :

1° Dans l'action de la potasse sur l'éthane perchloré.

$$\begin{array}{c}CCl^3\\|\\CCl^3\end{array} + 8\left(\begin{array}{c}K\\H\end{array}\Big\}O\right) = 6\left(\begin{array}{c}K\\Cl\end{array}\Big\}\right) + 4\left(\begin{array}{c}H\\H\end{array}\Big\}O\right) + \begin{array}{c}CO.OK\\|\\CO.OK\end{array}$$

Éthane perchloré. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Oxalate de potassium.

2° Lorsqu'on chauffe un formiate avec de la potasse.

$$\begin{array}{c}CHO.OK\\CHO.OK\end{array} = \begin{array}{c}H\\H\end{array}\Big\} + \begin{array}{c}CO.OK\\|\\CO.OK\end{array}$$

Deux molécules de formiate potassique. — Hydrogène. — Oxalate potassique,

3° Dans la réaction de l'eau sur le cyanogène.

$$\begin{array}{c}CAz\\|\\CAz\end{array} + 4\left(\begin{array}{c}H\\H\end{array}\Big\}O\right) = \begin{array}{c}CO.OAzH^4\\|\\CO.OAzH^4\end{array}$$

Cyanogène. — Eau. — Oxalate d'ammonium.

Cette réaction est entièrement analogue à celle en vertu de laquelle l'acide cyanhydrique se change en acide formique et en ammoniaque sous l'influence de l'eau.

4° M. Berthelot a obtenu de l'acide oxalique en oxydant l'acétylène par une solution de permanganate de potassium à la température ordinaire.

$$\begin{array}{c}CH\\||\\CH\end{array} + 2\left(\begin{array}{c}O\\O\end{array}\Big\}\right) = \begin{array}{c}CO.OH\\|\\CO.OH\end{array}$$

Acétylène. — Oxygène. — Acide oxalique.

5° L'acide oxalique prend encore naissance dans l'oxydation de l'acide acétique et de l'acide glycolique.

Propriétés. — 1° L'acide oxalique cristallise en prismes incolores qui appartiennent au système clinorhombique. Il contient deux molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°; l'eau et l'alcool le dissolvent aisément.

2° L'acide oxalique est bibasique et forme, par suite, comme ses homologues, des sels acides et des sels neutres, des éthers neutres et acides, et deux amides; il peut, en outre, former des sels quadriacides résultant de la justaposition d'une molécule d'acide oxalique et d'une molécule d'un bioxalate; tel est le quadroxalate de potassium $\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\KH\end{matrix}\right\}O^2\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$. Ces derniers corps doivent être considérés non comme des combinaisons atomiques, mais comme des combinaisons moléculaires analogues aux composés qui renferment de l'eau de cristallisation.

3° L'anhydride oxalique ne peut pas exister. Dans toutes les circonstances où il tendrait à se produire, il se dédouble en oxyde de carbone et anhydride carbonique. Aussi tous les corps avides d'eau transforment-ils l'acide oxalique en un mélange de ces deux gaz.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

4° Le chlore et le brome s'emparent de l'hydrogène de l'acide oxalique, et de l'anhydride carbonique prend naissance.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2}$$

Les agents d'oxydation agissent de même; seulement, dans ce cas, il se forme de l'eau au lieu d'acide chlorhydrique.

5° L'hydrogène naissant développé au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu, le convertit en acide glycolique.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

Dans cette réaction, il se forme comme terme intermédiaire, de

l'acide glyoxylique CHO — CO.OH (*voy.* Appendice aux aldéhydes).

6° L'acide oxalique chauffé avec de la chaux donne du carbonate de calcium et dégage de l'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2CaO = 2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Acide oxalique. Chaux. Carbonate de calcium. Hydrogène.

7° Les oxalates dégagent de l'oxyde de carbone lorsqu'on les calcine, et laissent un résidu de carbonate.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\Ca\end{matrix}\right\}O^2 = CO + \left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2$$

Oxalate calcique. Oxyde. de carbone. Carbonate calcique.

8° La tendance de l'acide oxalique à perdre son hydrogène, soit à l'état d'eau, soit à l'état d'acide chlorhydrique, en fait un agent réducteur. Il précipite l'or de son chlorure. Toutefois, son pouvoir réducteur est moins fort que celui de l'acide formique. Ce dernier, en effet, réduit le chlorure de platine que l'acide oxalique ne réduit pas. On peut mettre à profit ces propriétés de l'acide oxalique et de l'acide formique pour séparer l'or du platine.

9° Lorsqu'on soumet l'acide oxalique ou un oxalate à l'action du perchlorure de phosphore, on n'obtient pas le chlorure d'oxalyle $C^2O^{2''}Cl^2$, ce corps n'est pas stable, mais il se forme de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone. En substituant l'éthyloxalate de potassium à l'oxalate, M. Henry est arrivé à préparer un chlorure de l'acide éthyloxalique.

$$\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CO.OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CO.Cl\end{matrix}$$

Acide éthyloxalique. Chlorure d'éthyloxalyle.

ACIDES TRIATOMIQUES

Ces acides dérivent des alcools triatomiques, par oxydation ; le remplacement de H^2 par O donne un acide triatomique monobasique qui renferme dans sa molécule un groupe carboxyle $\overset{|}{C}O.OH$ et deux groupes alcooliques ; les acides qui résultent de la substitution de O^2 à H^4 sont triatomiques et bibasiques, ils renferment *deux groupes* $\overset{|}{C}O.OH$ et un groupe alcoolique ; enfin les acides

qui résultent de la substitution de O^5 à H^6 sont triatomiques et tribasiques, ils contiennent trois groupes $\overset{|}{C}O.OH$. Les groupes alcooliques des acides triatomiques, mono et bibasiques peuvent être primaires $\overset{|}{C}H^2.OH$, secondaires $\overset{|}{C}H.OH$ ou tertiaires $-\overset{|}{\underset{|}{C}}.OH$ et à l'oxydation ces acides se comporteront d'une manière différente, suivant la nature des groupes ou du groupe alcoolique qui existe dans leur molécule. Il est inutile d'insister, nous savons comment les différents groupes alcooliques se modifient par l'oxydation.

ACIDES TRIATOMIQUES ET MONOBASIQUES

Ces acides contiennent toujours quatre atomes d'oxygène.

On n'en connaît qu'un petit nombre. 1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O^4$: L'acide glycérique $C^3H^6O^4$ obtenu dans l'oxydation de la glycérine.

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + \left.\begin{array}{c} O \\ O \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Glycérine. Oxygène. Eau. Acide glycérique.

	Points de fusion
L'acide dioxybutyrique $C^4H^8O^4 = C^3H^5(OH)^2CO.OH$. . .	»
L'acide dioxypalmitique $C^{16}H^{32}O^4$.	115°
L'acide turpétholique $C^{16}H^{32}O^4$.	88°
L'acide isodioxystéarique $C^{18}H^{36}O^4$.	126°

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-4}O^4$:

L'acide palmitoxylique $C^{16}H^{28}O^4$.	64°
L'acide stéaroxylique $C^{18}H^{32}O^4$.	115°
L'acide dioxybénoléique $C^{22}H^{40}O^4$.	90°

Les acides triatomiques et monobasiques n'ont été l'objet d'aucune étude approfondie. On sait seulement que dans leur double décomposition avec les bases, ils n'échangent qu'un seul atome d'hydrogène contre des métaux positifs.

Si l'on traite ces acides par le perchlorure de phosphore, et qu'ils puissent résister à l'action de ce réactif énergique, ils donnent des trichlorures ; l'acide glycérique par exemple fournit le chlorure $C^3H^5OCl^3$ que l'eau décompose en acide chlorhydrique et acide *bichloro-propionique*.

$$\underset{\text{Chlorure de glycéryle (inconnu).}}{C^3H^5OCl^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Acide bichloropropionique.}}{C^3H^4Cl^2O^2}$$

En effet, des trois hydrogènes typiques qui forment les trois groupes OH, auxquels le chlore pourrait se substituer, un seul est basique, les deux autres sont alcooliques. Or les chlorures organiques dans lesquels le chlore est substitué aux résidus OH qui renferment de l'hydrogène alcoolique, ne sont pas décomposables par l'eau, tandis que ceux dans lesquels le chlore est substitué aux résidus OH qui contiennent de l'hydrogène basique, sont susceptibles, sous l'influence de l'eau, de reprendre le résidu OH en échange de leur chlore.

Il est également probable qu'en opérant sur ces trichlorures comme on a opéré sur le chlorure de lactyle, on obtiendrait des éthers mono, bi, tri-alcooliques ; que de plus, on pourrait obtenir deux éthers bialcooliques et deux éthers mono-alcooliques isomères, les uns neutres, les autres acides.

En un mot, l'acide glycérique doit pouvoir donner naissance à des dérivés analogues à ceux que fournit l'acide lactique, plus nombreux seulement, puisqu'il possède trois atomes d'hydrogène typique, tandis que l'acide lactique n'en renferme que deux.

ACIDES TRIATOMIQUES ET BIBASIQUES

On n'a encore obtenu aucun acide de cet ordre, par l'oxydation directe des alcools qui leur correspondent. Mais on en connaît plusieurs, qui ont été obtenus dans diverses réactions.

Ce sont :

L'acide tartronique fusible à 160°, $C^3H^4O^5 = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$, obtenu par la décomposition spontanée de l'acide nitrotartrique ; l'acide malique $C^4H^6O^5$, obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide monobromo-succinique, et qui existe d'ailleurs dans beaucoup de produits végétaux ; l'acide isomalique $C^4H^6O^5$, qui fond à 149° et trois acides homologues de l'acide malique et possédant la formule brute $C^5H^8O^5$: les acides itamalique, mésamalique et oxypyrotartrique normal. On a obtenu les deux premiers en fixant

d'abord l'acide chlorhydrique sur les acides itaconique, mésaconique et décomposant l'acide pyrotartrique chloré, qui prend naissance, par l'eau.

$$\underset{\text{Acide ita- ou mésaconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Acides pyrotartriques chlorés.}}{C^5H^7ClO^4}$$

$$\underset{\text{Acides pyrotartriques chlorés.}}{C^5H^7ClO^4} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acides oxypyrotartriques.}}{C^5H^7(OH)O^4}$$

L'acide citraconique doit fournir théoriquement le même acide oxypyrotartrique que l'acide mésamalique.

Quant à l'acide oxypyrotartrique normal, M. Simpson l'a préparé en faisant bouillir la dicyanhydrine glycérique avec la potasse.

$$\underset{\text{Dicyanhydrine glycérique.}}{\begin{matrix}CH^2-CAz\\|\\CH.OH\\|\\CH^2-CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right)} + \underset{\text{Oxypyrotartrate normal de potassium.}}{\begin{matrix}CH-CO^2.K\\|\\CH.OH\\|\\CH^2-CO^2K\end{matrix}}$$

Quant à la dicyanhydrine elle se forme lorsqu'on fait agir le cyanure de potassium sur la dichlorhydrine glycérique.

Les formules suivantes rendent compte de l'isomérie des trois acides $C^5H^8O^5$.

$$\underset{\text{Acide oxypyrotartrique corresp. à l'acide pyrotartrique normal. Fond à 135°.}}{\begin{matrix}CO^2.H\\|\\CH^2\\|\\CH.OH\\|\\CH^2\\|\\CO^2H\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide itamalique. Fond à 62°.}}{\begin{matrix}H^3C\ CO^2H\\\vee\\C.OH\\|\\CH^2\\|\\CO^2H\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Acide mésamalique. Fond à 60°.}}{\begin{matrix}H^3C\ CO^2H\\\vee\\CH\\|\\CH.OH\\|\\CO^2H\end{matrix}}$$

Acides oxypyrotartriques correspondant à l'acide secondaire.

Nous ne nous occuperons que de l'acide malique, qui est le seul acide bien étudié de ce groupe.

Acide malique $C^4H^6O^5 = \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$. — Préparation. — 1° L'acide malique peut être préparé synthétiquement au moyen de l'oxyde d'argent humide et de l'acide monobromo-succinique.

$$2\left[\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}\right] + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O = 2\left[\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}\right] + 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\}\right)$$

Acide bromosuccinique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Acide malique. — Bromure d'argent.

Ce mode de préparation, fort intéressant au point de vue de la théorie, n'a aucune utilité pratique.

2° On peut encore obtenir l'acide malique en faisant agir l'acide azoteux sur l'asparagine (malo-amine-amide) ou sur l'acide aspartique (amine malique ou acide amido-succinique).

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ AzH^2 \\ CO.OH \end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}\right)$$

Asparagine. — Acide azoteux. — Azote.

$$+ 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right) + C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ OH \\ CO.OH \end{matrix}\right.$$

Eau. — Acide malique.

3° L'acide malique prend encore naissance lorsqu'on traite l'acide tartrique par une proportion convenable d'acide iodhydrique.

$$C^4H^6O^6 + 2\left(\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + C^4H^6O^5$$

Acide tartrique. — Acide iodhydrique. — Iode. — Eau. — Acide malique.

4° L'acide malique existe tout formé dans une foule de végétaux d'où l'on peut le retirer. On l'extrait habituellement des baies de sorbier qui sont fort avantageuses au point de vue du rendement.

On écrase les baies de sorbier non mûres et l'on en extrait le suc. Ce suc clarifié par l'ébullition avec du blanc d'œuf, est mis *en digestion* avec un léger excès de carbonate de plomb, ajouté par *petites portions*, tant que dure l'effervescence; il se forme ainsi

divers sels plombiques insolubles, et parmi eux du malate de plomb peu soluble à froid et plus soluble à chaud.

Après que la liqueur est refroidie, on la filtre, on lave à plusieurs reprises le précipité avec de l'eau froide ; puis on le fait bouillir avec de l'eau que l'on filtre toute chaude. Par le refroidissement, il se dépose des aiguilles brillantes de malate de plomb que l'on sépare par le filtre. Le liquide qui recouvrait ces aiguilles est mis de nouveau à bouillir avec le résidu du premier traitement, et l'on continue jusqu'à ce qu'après une dernière ébullition avec ce résidu, il ne laisse plus déposer de malate plombique en se refroidissant.

Le malate de plomb obtenu par ce procédé est réduit en poudre, mis en suspension dans l'eau, et décomposé par un courant d'acide sulfhydrique. A la fin de l'opération, on filtre pour éliminer le sulfure de plomb qui s'est précipité, on porte le liquide filtré à l'ébullition, afin de chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, et l'on évapore à consistance de sirop épais ; ce sirop abandonné à lui-même laisse déposer de l'acide malique cristallisé.

Cet acide malique n'est cependant pas pur, il contient de l'acide tartrique, de l'acide citrique et même du tartrate de calcium. Si on veut le purifier, il faut, au lieu d'évaporer sa solution à consistance sirupeuse, la diviser en deux parties égales dont l'une, après avoir été exactement saturée par l'ammoniaque. est mêlée à l'autre. Il se forme ainsi du bimalate d'ammonium. Ce sel cristallise très-bien et peut être facilement séparé des autres corps, avec lesquels il est mélangé, par deux ou trois cristallisations dans l'eau.

Quand le bimalate ammonique est pur, on le dissout dans l'eau, et l'on précipite sa solution par l'acétate de plomb. Le précipité bien lavé est mis en suspension dans de l'eau à travers laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à décomposition complète, après quoi on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, et on laisse cristalliser.

L'acide malique que l'on retire des baies de sorbier, comme celui qui s'obtient au moyen de l'asparagine ou de l'acide aspartique naturel, dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Celui qui provient de l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide bromosuccinique est au contraire inactif. On obtient aussi un acide malique inactif en traitant par l'acide azoteux l'acide aspartique inactif.

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\\CO^2H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide aspartique inactif. — Acide azoteux. — Azote. — Eau. — Acide malique inactif.

Quant à cet acide aspartique inactif, on le prépare en faisant bouillir, avec de l'acide chlorhydrique, la fumarimide qui se produit lorsqu'on expose du bimalate d'ammonium pendant quelques heures à la température de 160°-200°.

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\\CO.OAzH^4\end{matrix}\right. = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO\\-\\CO\end{matrix}\right\}Az$$

Bimalate ammonique. — Eau. — Fumarimide.

$$C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO\\-\\CO\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\AzH^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Fumarimide. — Eau. — Acide aspartique (malamidique).

Propriétés. La solution aqueuse de l'acide malique actif abandonnée dans un lieu chaud, après avoir été évaporée à consistance de sirop, dépose cet acide, sous forme de mamelons, composés de prismes à 4 ou 6 faces. Il fond à 100° (Pasteur), et ne perd pas de son poids à 120°, sa saveur est fort acide, il est très-soluble dans l'eau, il est même déliquescent.

Sa solution aqueuse dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux. Saturé par les bases, il tourne tantôt à gauche tantôt à droite. Les acides organiques ou minéraux tendent à faire passer vers la gauche son pouvoir rotatoire.

L'acide malique inactif cristallise avec plus de facilité que celui qui est doué du pouvoir rotatoire ; il est moins soluble dans l'eau, n'est pas déliquescent et ne fond qu'à 133°.

Chauffé à 176° l'acide malique perd une molécule d'eau, et se transforme en deux nouveaux acides ; l'acide maléique et l'acide fumarique $C^4H^4O^4$ (voir p. 313). Ces corps ne sont pas des anhydrides de l'acide malique. Ils sont, en effet, diatomiques, tandis que le premier anhydride de l'acide malique ne saurait avoir une atomicité supérieure à 1. Ils résultent donc d'une décomposition plus profonde, et l'on doit admettre qu'un des atomes d'hydrogène *qui a servi* à former l'eau éliminée, a été fourni par le radical de *l'acide malique.*

L'acide malique peut perdre un atome d'oxygène, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide iodhydrique, et revenir à l'état d'acide succinique; de l'iode est mis en liberté. La raison de ce phénomène est la même que celle de la réduction de l'acide lactique en acide propionique. Probablement il se fait d'abord une iodhydrine malique laquelle au contact d'un excès d'acide iodhydrique, donne de l'iode et de l'acide succinique.

La solution de l'acide malique est très-acide, elle ne peut jamais être saturée complétement par les carbonates terreux, si ce n'est par le carbonate de magnésium; impure, elle se recouvre de moisissures.

La solution de l'acide malique ne précipite ni l'eau de chaux, ni l'eau de baryte, ni les dissolutions d'azotate d'argent ou d'azotate de plomb, mais elle précipite l'azotate mercureux. Avec l'acétate de plomb, elle donne un précipité qui devient cristallin lorsqu'on l'abandonne pendant un certain temps au sein de la liqueur où il a pris naissance. Elle réduit les sels d'or.

Chauffé à la température de 150° avec un excès d'hydrate de potassium, l'acide malique se transforme en acétate et oxalate avec dégagement d'hydrogène.

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Oxalate de potasssium.}}{C^2K^2O^4} + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

Certains ferments le transforment en acide succinique et même en acide butyrique.

L'acide malique renferme deux atomes d'hydrogène remplaçables par les métaux, et peut former une série de sels acides répondant à la formule générale $C^2H^{3'''}\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ et une série de sels neutres dont la formule générale est $C^2H^{3'''}\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\OH\\CO.OM'\end{matrix}\right.$; c'est un acide bibasique. Mais outre ces deux atomes d'hydrogène basique, l'acide malique renferme un troisième atome d'hydrogène relié au carbone au moyen de l'oxygène; il est triatomique.

Les preuves de la triatomicité de l'acide malique sont nombreuses.

Toutes les fois que l'on introduit un nouvel atome d'oxygène d'addition dans un acide ou dans un alcool, on fait croître d'une

unité l'atomicité de ces corps. L'acide malique dérivé de l'acide succinique diatomique, par addition d'un atome d'oxygène, doit donc contenir un atome d'hydrogène typique de plus que ce dernier ; il doit être triatomique.

On connaît actuellement des éthers maliques bialcooliques neutres, et des éthers monalcooliques acides fonctionnant comme monobasiques ; il est probable que l'on pourra préparer des éthers monalcooliques acides et bibasiques, des éthers bialcooliques acides, et des éthers trialcooliques. On obtiendrait peut-être l'éther trialcoolique en substituant du potassium à l'hydrogène dans l'éther bialcoolique neutre, et en traitant ce produit potassé par un éther iodhydrique.

On est parvenu à remplacer par de l'acétyle l'atome d'hydrogène typique que contiennent encore les éthers bialcooliques de l'acide malique. On arrive à ce résultat en chauffant ces éthers avec du chlorure d'acétyle. De l'acide chlorhydrique se dégage pendant la réaction.

$$C^2H^{3\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^5\\OH\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^2H^{3\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^3\\OC^2H^3O\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right.$$

Malate diéthylique. — Chlorure d'acétyle. — Acide chlorhydrique. — Malate acéto-diéthylique.

L'acide malique doit aussi pouvoir former plusieurs amides : 1° une triamide neutre ; 2° une diamide neutre et une diamide acide ; 3° une monamide acide monobasique et une monamine acide bibasique. Trois de ces corps sont connus, ce sont : la diamide neutre, que l'on obtient en faisant agir l'ammoniaque sur le malate diéthylique, la diamide acide ou asparagine, qui se trouve dans la nature végétale, et une monamine acide bibasique, l'acide aspartique, qui dérive de l'asparagine par l'action des bases.

ACIDES TRIATOMIQUES ET TRIBASIQUES

On ne connaît avec certitude qu'un très-petit nombre d'acides de cette classe ; les plus importants sont : l'acide aconitique $C^6H^6O^6$ qui existe tout formé dans l'aconit, l'acide chélidonique $C^7H^4O^6$ qu'on a rencontré à l'état de sel calcique dans la grande chélidoine, et l'acide carballylique $C^9H^8O^6$. Ce dernier acide a été obtenu par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide aconitique. M. Maxwell

Simpson l'a également préparé synthétiquement en faisant agir la potasse alcoolique sur le tricyanure d'allyle $C^3H^5(CAz)^3$.

$$\begin{array}{l} CH^2-CAz \\ | \\ CH-CAz \\ | \\ CH^2-CAz \end{array} + 3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) = 3AzH^3 + \begin{array}{l} CH^2-CO^2K \\ | \\ CH-CO^2K \\ | \\ CH^2-CO^2K \end{array}$$

Tricyanure d'allyle. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque. — Carballylate de potassium.

Les caractères du dernier de ces acides, qui fond à 158°, n'ont pas été étudiés, mais on ne saurait douter qu'il ne possède les propriétés : 1° De former deux séries de sels acides et une série de sels neutres ; 2° De former trois séries d'éthers, les uns monalcooliques et acides bibasiques, les autres bialcooliques et acides monobasiques, les derniers trialcooliques et neutres ; 3° De donner naissance à des monamides acides et bibasiques, à des diamides acides et monobasiques et à des triamides neutres.

Il est possible que si, dans l'acide de M. Maxwell Simpson, on substituait un atome de brome à un atome d'hydrogène et qu'on fît agir l'oxyde d'argent humide sur ce corps, on obtînt synthétiquement l'acide citrique.

$$2C^6H^7BrO^6 + Ag^2O + H^2O = 2C^6H^8O^7 + 2AgBr$$

Acide bromo-carballylique. — Oxyde d'argent. — Eau. — Acide citrique. — Bromure d'argent.

Quant à l'acide aconitique, on peut le retirer de l'*aconitum napellus* où il existe tout formé, mais il est plus avantageux de le préparer en décomposant l'acide citrique par la chaleur. A cet effet, on chauffe de l'acide citrique dans une cornue jusqu'à ce qu'il apparaisse des stries huileuses dans le récipient. On arrête alors l'opération, on dissout le résidu que la cornue renferme dans cinq fois son poids d'alcool absolu, et l'on soumet la liqueur à l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique sec. Quand cet acide a cessé d'être absorbé, on précipite le liquide par l'eau, il se forme une couche huileuse d'éther aconitique. On saponifie cet éther par un alcali, on précipite la solution alcaline par l'acétate de plomb, et l'on soumet l'aconitate de plomb suspendu dans l'eau à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique. Du sulfure de plomb et de l'acide aconitique prennent naissance, on les sépare par filtration, et l'on évapore le solution d'acide aconitique. Sa constitution est *exprimée par la formule :*

$$\begin{array}{l} CH - CO^2H \\ \| \\ C - CO^2H \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array}$$

L'acide aconitique est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le chauffe, il brunit à 130°, se liquéfie à 140°, et bout déjà à 160°; il se décompose alors en anhydride carbonique et acide itaconique.

$$\begin{array}{l} CH - CO^2H \\ \| \\ C - CO^2H \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array} = CO^2 + \begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ C - CO^2H \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array}$$

Acide aconitique. — Anhydride carbonique. — Acide itaconique.

L'acide aconitique se convertit en acide succinique lorsqu'il est mis, à l'état de sel de calcium, en fermentation avec du fromage.

C'est un acide triatomique et tribasique qui donne deux séries de sels acides et une série de sels neutres.

L'acide chélidonique est également un corps cristallisé ; il forme de longues aiguilles soyeuses. Il donne deux séries de sels acides et une série de sels neutres.

ACIDES TÉTRATOMIQUES

On devrait pouvoir obtenir de tels acides par l'oxydation directe des alcools tétratomiques. De fait, l'érythrite en solution concentrée donne un acide lorsqu'on la traite par le noir de platine, mais cet acide qui est probablement tétratomique n'a point été étudié jusqu'ici.

Théoriquement, il doit exister quatre classes d'acides tétratomiques; des acides monobasiques contenant un groupe carboxyle CO.OH et trois groupes alcooliques, des acides tétratomiques et dibasiques, renfermant deux groupes carboxyles et deux groupes alcooliques ; des acides tétratomiques et tribasiques contenant trois carboxyles et un groupe alcoolique, et enfin des acides tétratomiques et tétrabasiques qui possèdent quatre carboxyles dans leur *molécule*. Les acides tri et tétrabasiques ne pourront correspondre *à des alcools* tétratomiques normaux, car ceux-ci ne renferment

que deux groupes d'alcool primaire $CH^2.OH$ qui seuls sont susceptibles de fournir du carboxyle par oxydation ; les alcools tétratomiques non normaux, au contraire, peuvent renfermer trois ou quatre groupes $CH^2.OH$ dans leur molécule, et par suite donner naissance à des acides tri et tétrabasiques.

En fait, on connaît cinq acides tétratomiques : un d'entre eux n'est que monobasique, c'est l'acide érythrique $C^4H^8O^5$? ; trois sont bibasiques : c'est l'acide tartrique $C^4H^6O^6$, et les acides citratartrique et itatartrique qu'on a préparés en décomposant par l'eau les combinaisons des acides citraconique et itaconique avec l'acide hypochloreux ; ces deux acides contiennent $C^5H^8O^6$. Le cinquième est tribasique, c'est l'acide citrique $C^6H^8O^7$.

L'acide érythrique dérive de l'érythrite par substitution de O à H^2 ; l'acide tartrique paraît être le second produit d'oxydation de cet alcool et en dériver par substitution de O^2 à H^4.

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|
$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Érythrite.	Acide érythrique.	Acide tartrique.

Acide tartrique. $C^4H^6O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^2O^{2IV} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 = C^2H^2(OH)^2 \left\{\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}\right.$ —

Il existe plusieurs variétés d'acide tartrique qui diffèrent par leur forme cristalline et par le sens de leur pouvoir rotatoire, ce sont : l'acide tartrique droit ou acide dextro-racémique ; l'acide tartrique gauche ou acide lévo-racémique, l'acide tartrique inactif et l'acide paratartrique ou racémique également inactif.

On a aussi préparé de l'acide tartrique artificiel ; l'acide ainsi obtenu n'est pas une substance unique, mais contient les acides tartrique inactif et paratartrique ; nous en indiquerons plus loin la cause.

L'acide droit ou ordinaire, ainsi nommé par ce qu'il est dextrogyre, se retire de la crème de tartre des tonneaux de vin, qui n'est autre qu'un tartrate acide de potassium $C^4H^5KO^6$. Après avoir purifié ce sel par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, on le dissout une dernière fois, et l'on ajoute à la solution un lait de

chaux ou de la craie en poudre. Dans les deux cas, il se précipite du tartatre neutre de calcium, et du tartrate neutre de potassium reste dissous.

$$\underset{\text{Tartrate acide de potassium}}{2C^4H^5KO^6} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Tartrate neutre de potassium.}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\text{Tartrate neutre de calcium.}}{C^4H^4Ca''O^6} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Lorsque c'est la craie qu'on emploie, cette réaction s'accompagne d'un violent dégagement d'anhydride carbonique, aussi faut-il n'introduire ce corps que par petites portions successives. On s'arrête quand l'effervescence cesse et que la liqueur est neutre.

On filtre pour séparer le précipité et dans le liquide filtré on verse du chlorure de calcium : la totalité du tartrate de potassium se transforme alors en tartrate de calcium qui se précipite et en chlorure de potassium qui reste dans la liqueur.

$$\underset{\text{Tartrate neutre de potassium.}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{Ca''Cl^2} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2KCl} + \underset{\text{Tartrate de calcium.}}{C^4H^4Ca''O^6}$$

On réunit les deux précipités de tartrate de calcium et on les met en suspension dans de l'eau, à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique ; il se produit du sulfate de calcium insoluble et de l'acide tartrique soluble.

$$\underset{\text{Tartrate calcique}}{C^4H^4Ca''O^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SH^2O^4} = \underset{\text{Sulfate calcique.}}{SCaO^4} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

On filtre, on évapore la liqueur filtrée et on l'abandonne ensuite au refroidissement ; l'acide tartrique cristallise en gros cristaux. Ces cristaux sont hémièdres à droite.

L'acide paratartrique se rencontre à l'état de paratartrate acide de potassium dans les crèmes de tartre d'Autriche, de Hongrie, de Saintonge, etc. Après avoir extrait l'acide de ces tartres, comme nous venons de l'indiquer, on peut séparer l'acide paratartrique de l'acide tartrique par des cristallisations répétées. L'acide paratartrique cristallise en petites aiguilles qui se détachent en blanc sur les gros cristaux d'acide tartrique et qu'il est facile d'isoler mécaniquement. L'acide paratartrique s'obtient aussi artificiellement en soumettant à l'action de la chaleur l'éther tartrique ou le tartrate de cinchonine ; M. Jungfleisch a montré récemment que, pour convertir l'acide tartrique droit en acide paratartrique, il suffit de le chauffer pendant plusieurs heures avec un peu d'eau à

175° et de purifier le produit formé, par quelques cristallisations. L'acide paratartrique est sans action sur la lumière polarisée, ses cristaux et ceux de ses sels simples ne présentent pas de facettes hémiédriques.

Lorsqu'on fait cristalliser le paratartrate double de sodium et d'ammonium on trouve un mélange de cristaux dont les uns sont hémièdres à droite, et les autres à gauche. Si l'on sépare mécaniquement ces cristaux et qu'on prépare à l'aide de chacun d'eux l'acide qui leur correspond, on trouve que cet acide n'est plus de l'acide paratartrique, mais bien de l'acide tartrique. Seulement l'acide préparé au moyen des cristaux hémièdres à droite est de l'acide tartrique ordinaire, tandis que celui qui est obtenu à l'aide des cristaux hémièdres à gauche, présente comme le sel dont il provient des facettes hémiédriques tournées vers la gauche, et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière ; c'est l'acide tartrique gauche ou acide lévo-racémique.

Au lieu de faire cristalliser le paratartrate double de sodium et d'ammonium et de séparer mécaniquement les cristaux hémièdres à droite et hémièdres à gauche, il est préférable de faire une dissolution légèrement sursaturée du sel et de placer un cristal du sel double de l'acide tartrique droit dans la liqueur ; l'excès du sel droit contenu dans la solution se dépose alors seul autour du cristal droit, qui grossit et finit par acquérir des dimensions très-grandes ; au bout d'un certain temps, on retire le cristal droit et on le remplace par un cristal hémièdre à gauche ; c'est alors le sel double de l'acide gauche qui cristallise seul. Quand ce cristal n'augmente plus de volume, on le retire, on concentre la solution et l'on commence de nouveau le même cycle d'opérations.

L'acide lévo-racémique ne se détruisant pas par la fermentation, tandis que l'acide tartrique droit se détruit dans ces conditions, on peut encore user de ce moyen pour le préparer. Si l'on fait fermenter de l'acide paratartrique et qu'on extraie l'acide que la liqueur renferme, lorsque la fermentation est terminée, on obtient l'acide lévo-racémique.

Réunis, les acides lévo-racémique et dextro-racémique se combinent avec production de chaleur, en formant de l'acide paratartrique.

L'acide paratartrique a donc une molécule double et doit seulement *son inactivité à ce que* l'action dextrogyre de l'un des groupes

qu'il renferme est neutralisée par l'action contraire de l'autre groupe.

Le paratartrate de cinchonine, sous l'influence d'une température de 170° prolongée pendant quelques heures, se modifie, et l'on peut alors extraire de ce sel l'acide tartrique inactif ; cet acide diffère de l'acide paratartrique en ce que son inactivité est absolue et ne tient pas à une compensation. On ne peut pas le dédoubler en deux autres acides.

Enfin, on est parvenu à produire artificiellement un acide tartrique par différents procédés : 1° en soumettant l'acide dibromosuccinique à l'action de l'oxyde d'argent humide.

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

2° En abandonnant un mélange de glyoxal, aldéhyde du second degré du glycol, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique (Strecker).

$$\underset{\text{Glyoxal.}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Eau.}}{4H^2O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2\left(\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\Big)} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

3° En décomposant l'acide désoxalique (*voy.* Acides pentatomiques) par la chaleur.

$$\underset{\text{Acide désoxalique.}}{C^5H^6O^8} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6}$$

4° Debus a trouvé de l'acide tartrique parmi les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'oxalate éthylique.

$$\underset{\text{Deux molécules d'acide oxalique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\\CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Big)} = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \underset{\text{Acide tartrique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

L'acide obtenu artificiellement n'a pas d'action sur la lumière polarisée, et il paraît être dans tous les cas un mélange d'acide tartrique inactif avec des quantités variables d'acide paratartrique. M. Jungfleisch, par un travail important, a donné récemment une explication de ce fait. Ce chimiste a trouvé que lorsqu'on chauffe l'acide tartrique droit avec de l'eau, il se convertit en un mélange d'acide paratartrique et d'acide tartrique inactif et qu'il s'établit un équilibre entre ces deux corps, qui varie avec la quantité d'eau employée et avec la température. A 175°, c'est l'acide paratartrique qui se forme en majeure partie; nous avons vu qu'on peut préparer facilement cet acide par ce moyen; à une température plus basse, c'est au contraire l'acide inactif qui se trouve en proportion plus grande dans le produit. Les acides paratartrique et tartrique inactif peuvent donc se convertir l'un dans l'autre, et l'on comprend que toutes les fois qu'on produit l'acide inactif dans une réaction, on obtienne en même temps, suivant la température plus ou moins élevée de l'expérience, une proportion plus ou moins grande d'acide paratartrique.

Comme l'acide paratartrique peut être dédoublé en acides tartrique droit et gauche, on peut donc obtenir artificiellement et de toutes pièces un composé doué du pouvoir rotatoire que pendant longtemps on ne croyait pouvoir être engendré que par les plantes, grâce à un phénomène de vie.

M. Jungfleisch a effectué cette synthèse totale; il est parti du bromure d'éthylène, que nous pouvons préparer au moyen des éléments, il l'a transformé en dicyanhydrine qui, sous l'influence de la potasse, lui a fourni de l'acide succinique (t. II, p. 306). L'acide succinique artificiel, chauffé avec de l'eau et du brome, s'est changé en acide bibromosuccinique qui a été transformé par l'oxyde d'argent en acide tartrique inactif. Finalement, cet acide a été chauffé avec un peu d'eau à 175°, et l'acide paratartrique formé a été dédoublé au moyen du sel double de sodium et d'ammonium en acides tartriques doués du pouvoir rotatoire à droite et à gauche.

Propriétés chimiques de l'acide tartrique. — Les diverses modifications de l'acide tartrique doivent être envisagées comme autant d'états allotropiques d'un même composé. En effet, les propriétés chimiques d'un ordre un peu élevé sont les mêmes pour tous ces corps.

1° L'acide tartrique est tétratomique. En effet, lorsqu'on dessèche à 130° du tartrate basique de plomb $PbO,C^4H^4PbO^6$, une molécule d'eau s'élimine et il se produit un tartrate $C^4H^2Pb^2O^6$ dans lequel quatre atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de plomb, ce métal fonctionnant ici avec une valeur de substitution égale à deux.

2° L'acide tartrique est bibasique : il forme donc avec les métaux positifs deux séries de sels, les uns acides ou mono-métalliques, les autres neutres ou bi-métalliques. Ces sels doivent être représentés par les formules :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\CO.OH\end{matrix}\right. \qquad C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\CO.OM'\end{matrix}\right.$$

Tartrate acide. Tartrate neutre.

3° Lorsqu'on fait réagir un tartrate mono-métallique sur une base polyatomique, comme l'hydrate d'antimoine $\left.\begin{matrix}Sb'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, l'hydrate ferrique $\left.\begin{matrix}Fe^{2vi}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$, et même certains acides ou anhydrides acides peu énergiques tels que l'acide borique $\left.\begin{matrix}Bo'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$, ou l'anhydride arsénieux As^2O^3; le second atome d'hydrogène basique est remplacé par un groupe oxygéné, et l'on obtient des sels particuliers qui ont reçu le nom d'émétiques. Tels sont :

L'émétique d'antimoine ou émétique ordinaire, ou tartrate antimonico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique borique ou crème de tartre soluble ou tartrate borico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(BoO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique arsénieux ou tartrate arsénioso-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(AsO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique arsénique ou tartrate arsénico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(AsO^2)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique de bismuth ou tartrate bismutho-potassique ;

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(BiO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique d'uranium ou tartrate uranico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(UO)'\end{matrix}\right.$$

L'émétique de chrome ou tartrate chromico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK & KO.OC\\CO.O-(Cr^2O^2)''-O.OC\end{matrix}\right\}(HO)^2H^2C^2$$

L'émétique de fer ou tartrate ferrico-potassique :

$$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK & KO.OC\\CO.O-(Fe^2O^2)''-O.OC\end{matrix}\right\}(HO)^2H^2C^2$$

Dans ces divers émétiques, le potassium peut être remplacé par un autre métal monatomique, ou même par un autre métal diatomique. Toutefois, pour ceux de ces corps qui ne renferment qu'un seul atome de potassium, cette dernière substitution entraîne le doublement de la molécule.

L'émétique d'antimoine (tartre stibié) s'obtient en faisant bouillir pendant une demi-heure un mélange de trois parties d'oxyde d'antimoine et de quatre parties de crème de tartre délayée dans l'eau. On filtre le liquide bouillant ; l'émétique se dépose en cristaux par le refroidissement, ces cristaux correspondent à la formule :

$$2\left[C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.O(SbO)'\end{matrix}\right.\right] + H^2O$$

Chauffé à 100°, l'émétique perd son eau de cristallisation.

L'émétique se dissout facilement dans l'eau. L'ammoniaque trouble à peine sa solution lorsqu'elle est étendue, mais, si elle est concentrée et chaude, ce réactif y produit un précipité blanc floconneux d'hydrate antimonieux. La potasse fait naître dans la même solution un précipité blanc soluble dans un excès de réactif.

Les acides minéraux, tels que l'acide azotique, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, donnent dans les solutions d'émétique un précipité blanc qui n'est autre qu'un sous-sel d'antimoine.

$$\underset{\text{Émétique.}}{C^4H^4O^6K(SbO)'} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} + \underset{\text{Oxychlorure d'antimoin}}{SbO'Cl}$$

L'acide tannique produit dans les solutions d'émétique un précipité blanc de tannate d'antimoine. C'est le seul acide organique qui jouisse de cette propriété.

En présence de l'émétique, les solutions d'azotate d'argent, d'azotate de calcium, d'azotate de baryum et d'azotate de strontium, donnent de l'azotate potassique en même temps qu'il se précipite un émétique argentique, calcique, barytique, stronzique, etc.

Chauffés à 200°, tous les émétiques perdent de l'eau. Cette eau se forme aux dépens de l'hydrogène typique non basique de l'acide tartrique, et de l'oxygène du radical (SbO)'.

$$C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2(SbO)'\\OH\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO\\O\\O\end{matrix}\right\}Sb'''$$

Émétique d'antimoine. — Eau. — Émétique desséché.

Les émétiques desséchés constituent des tartrates tétra-métalliques, dont un seul atome d'hydrogène est remplacé par du potassium, et les trois autres par un élément trivalent.

4° Si l'on maintient de l'acide tartrique en fusion pendant quelque temps, il perd une demi-molécule d'eau et il se produit de l'acide ditartrique $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^{2iv})^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^7$.

Si l'action de la chaleur est maintenue pendant plus longtemps, l'acide tartrique perd une molécule d'eau et donne de l'acide tartrique anhydre $C^4H^4O^5$.

L'acide tartrique anhydre est succeptible d'échanger un atome d'hydrogène contre un atome de métal ; on obtient de telles combinaisons en versant la solution de ce corps dans celle des acétates de calcium, de baryum et de strontium.

Si l'on chauffe l'acide tartrique anhydre à 150° avec un excès de massicot, il perd même une molécule d'eau et donne un sel qui résulte de la substitution de Pb à H^2.

Le premier anhydride tartrique est donc encore un acide diatomique.

5° Lorsqu'on chauffe fortement l'acide tartrique, le groupe tartrique est détruit, de l'eau et de l'anhydride carbonique se dégagent *et il se forme* de l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ ou de l'acide pyro-tar*trique* $C^5H^8O^4$.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^5H^4O^3}$$

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide pyro-tartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

6° Jusqu'ici on n'a obtenu avec l'acide tartrique que des éthers bialcooliques neutres et monalcooliques acides. Il est probable qu'il pourrait en exister plusieurs autres genres.

7° On a substitué, dans les éthers tartriques bialcooliques, deux molécules d'acétyle à deux atomes d'hydrogène, en soumettant ces éthers à l'action du chlorure d'acétyle, ce qui démontre péremptoirement la tétratomicité de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Tartrate diéthylique.}}{C^2H^{2IV}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^5\\OH\\OH\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Tartrate diacéto-diéthylique.}}{C^2H^{2IV}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^3\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right.}$$

8° Calciné avec de la potasse caustique, l'acide tartrique se dédouble en acétate et oxalate potassiques.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

9° L'acide tartrique traité par un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide sulfurique, se transforme en un produit de substitution nitré, que l'on nomme acide nitro-tartrique. Ce dernier abandonné à la décomposition spontanée à une température qui ne dépasse pas 30°, donne un acide nouveau, l'acide tartronique, $C^3H^4O^5$ qui est l'homologue inférieur de l'acide malique. (Voy. t. II, p. 320.)

Acides citratartrique et itatartrique $C^5H^8O^6$. Lorsqu'on traite l'acide citraconique ou itaconique par l'acide hypochloreux, on obtient de l'acide citra- ou itamalique chloré.

$$\underset{\text{Acide citraconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{Cl.OH} = \underset{\text{Acide citramalique chloré.}}{C^5H^6Cl(OH)O^4}$$

Ces acides chlorés échangent facilement, sous l'influence de l'eau, l'atome de chlore contre de l'oxhydryle et fournissent les acides citra- et *itatartrique*, homologues de l'acide tartrique.

L'acide tannique produit dans les solutions d'émétique un précipité blanc de tannate d'antimoine. C'est le seul acide organique qui jouisse de cette propriété.

En présence de l'émétique, les solutions d'azotate d'argent, d'azotate de calcium, d'azotate de baryum et d'azotate de strontium, donnent de l'azotate potassique en même temps qu'il se précipite un émétique argentique, calcique, barytique, stronzique, etc.

Chauffés à 200°, tous les émétiques perdent de l'eau. Cette eau se forme aux dépens de l'hydrogène typique non basique de l'acide tartrique, et de l'oxygène du radical (SbO)'.

$$C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2(SbO)'\\OH\\OH\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO\\O\\O\end{matrix}\right\}Sb'''$$

Émétique d'antimoine. — Eau. — Émétique desséché.

Les émétiques desséchés constituent des tartrates tétra-métalliques, dont un seul atome d'hydrogène est remplacé par du potassium, et les trois autres par un élément trivalent.

4° Si l'on maintient de l'acide tartrique en fusion pendant quelque temps, il perd une demi-molécule d'eau et il se produit de l'acide ditartrique $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^{2iv})^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^7$.

Si l'action de la chaleur est maintenue pendant plus longtemps, l'acide tartrique perd une molécule d'eau et donne de l'acide tartrique anhydre $C^4H^4O^5$.

L'acide tartrique anhydre est succeptible d'échanger un atome d'hydrogène contre un atome de métal ; on obtient de telles combinaisons en versant la solution de ce corps dans celle des acétates de calcium, de baryum et de strontium.

Si l'on chauffe l'acide tartrique anhydre à 150° avec un excès de massicot, il perd même une molécule d'eau et donne un sel qui résulte de la substitution de Pb à H^2.

Le premier anhydride tartrique est donc encore un acide diatomique.

5° Lorsqu'on chauffe fortement l'acide tartrique, le groupe tartrique est détruit, de l'eau et de l'anhydride carbonique se dégagent et il se forme de l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ ou de l'acide pyro-tartrique $C^3H^8O^4$.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^5H^4O^3}$$

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide pyro-tartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

6° Jusqu'ici on n'a obtenu avec l'acide tartrique que des éthers bialcooliques neutres et monalcooliques acides. Il est probable qu'il pourrait en exister plusieurs autres genres.

7° On a substitué, dans les éthers tartriques bialcooliques, deux molécules d'acétyle à deux atomes d'hydrogène, en soumettant ces éthers à l'action du chlorure d'acétyle, ce qui démontre péremptoirement la tétratomicité de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Tartrate diéthylique.}}{C^2H^{2IV}\left\{\begin{matrix} CO^2.C^2H^5 \\ OH \\ OH \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Tartrate diacéto-diéthylique.}}{C^2H^{2IV}\left\{\begin{matrix} CO^2.C^2H^5 \\ O.C^2H^3O \\ O.C^2H^3O \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix}\right.}$$

8° Calciné avec de la potasse caustique, l'acide tartrique se dédouble en acétate et oxalate potassiques.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

9° L'acide tartrique traité par un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide sulfurique, se transforme en un produit de substitution nitré, que l'on nomme acide nitro-tartrique. Ce dernier abandonné à la décomposition spontanée à une température qui ne dépasse pas 30°, donne un acide nouveau, l'acide tartronique, $C^3H^4O^5$ qui est l'homologue inférieur de l'acide malique. (Voy. t. II, p. 320.)

Acides citratartrique et itatartrique $C^5H^8O^6$. Lorsqu'on traite l'acide citraconique ou itaconique par l'acide hypochloreux, on obtient de l'acide citra- ou itamalique chloré.

$$\underset{\text{Acide citraconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{Cl.OH} = \underset{\text{Acide citramalique chloré.}}{C^5H^6Cl(OH)O^4}$$

Ces acides chlorés échangent facilement, sous l'influence de l'eau, l'atome de chlore contre de l'oxhydryle et fournissent les acides citra- et *itatartrique*, homologues de l'acide tartrique.

L'acide tannique produit dans les solutions d'émétique un précipité blanc de tannate d'antimoine. C'est le seul acide organique qui jouisse de cette propriété.

En présence de l'émétique, les solutions d'azotate d'argent, d'azotate de calcium, d'azotate de baryum et d'azotate de strontium, donnent de l'azotate potassique en même temps qu'il se précipite un émétique argentique, calcique, barytique, stronzique, etc.

Chauffés à 200°, tous les émétiques perdent de l'eau. Cette eau se forme aux dépens de l'hydrogène typique non basique de l'acide tartrique, et de l'oxygène du radical (SbO)'.

$$\underset{\text{Émétique d'antimoine.}}{C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2(SbO)'\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Émétique desséché.}}{C^2H^2\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO\\O\\O\end{matrix}\right\}Sb'''}$$

Les émétiques desséchés constituent des tartrates tétra-métalliques, dont un seul atome d'hydrogène est remplacé par du potassium, et les trois autres par un élément trivalent.

4° Si l'on maintient de l'acide tartrique en fusion pendant quelque temps, il perd une demi-molécule d'eau et il se produit de l'acide ditartrique $\left.\begin{matrix}(C^4H^2O^{2iv})^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^7$.

Si l'action de la chaleur est maintenue pendant plus longtemps, l'acide tartrique perd une molécule d'eau et donne de l'acide tartrique anhydre $C^4H^4O^5$.

L'acide tartrique anhydre est succeptible d'échanger un atome d'hydrogène contre un atome de métal ; on obtient de telles combinaisons en versant la solution de ce corps dans celle des acétates de calcium, de baryum et de strontium.

Si l'on chauffe l'acide tartrique anhydre à 150° avec un excès de massicot, il perd même une molécule d'eau et donne un sel qui résulte de la substitution de Pb à H^2.

Le premier anhydride tartrique est donc encore un acide diatomique.

5° Lorsqu'on chauffe fortement l'acide tartrique, le groupe tartrique est détruit, de l'eau et de l'anhydride carbonique se dégagent *et il se forme* de l'acide pyruvique $C^3H^4O^3$ ou de l'acide pyro-tar*trique* $C^5H^8O^4$.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^5H^4O^3}$$

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide pyro-tartrique.}}{C^5H^8O^4}$$

6° Jusqu'ici on n'a obtenu avec l'acide tartrique que des éthers bialcooliques neutres et monalcooliques acides. Il est probable qu'il pourrait en exister plusieurs autres genres.

7° On a substitué, dans les éthers tartriques bialcooliques, deux molécules d'acétyle à deux atomes d'hydrogène, en soumettant ces éthers à l'action du chlorure d'acétyle, ce qui démontre péremptoirement la tétratomicité de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Tartrate diéthylique.}}{C^2H^{2iv}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^5\\OH\\OH\\CO^2.C^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Tartrate diacéto-diéthylique.}}{C^2H^{2iv}\left\{\begin{matrix}CO^2.C^2H^3\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\CO^2.C^2H^3\end{matrix}\right.}$$

8° Calciné avec de la potasse caustique, l'acide tartrique se dédouble en acétate et oxalate potassiques.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

9° L'acide tartrique traité par un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide sulfurique, se transforme en un produit de substitution nitré, que l'on nomme acide nitro-tartrique. Ce dernier abandonné à la décomposition spontanée à une température qui ne dépasse pas 30°, donne un acide nouveau, l'acide tartronique, $C^3H^4O^5$ qui est l'homologue inférieur de l'acide malique. (Voy. t. II, p. 320.)

Acides citratartrique et itatartrique $C^5H^8O^6$. Lorsqu'on traite l'acide citraconique ou itaconique par l'acide hypochloreux, on obtient de l'acide citra- ou itamalique chloré.

$$\underset{\text{Acide citraconique.}}{C^5H^6O^4} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{Cl.OH} = \underset{\text{Acide citramalique chloré.}}{C^5H^6Cl(OH)O^4}$$

Ces acides chlorés échangent facilement, sous l'influence de l'eau, l'atome de chlore contre de l'oxhydryle et fournissent les acides citra- et *itatartrique*, homologues de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Acide citra- ou itamalique chloré.}}{C^5H^6Cl(OH)O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Acide citra- ou itatartrique.}}{C^5H^6(OH)^2O^4}$$

M. Kekulé a aussi obtenu l'acide itatartrique en fixant deux atomes de brome sur l'acide itaconique et décomposant l'acide itapyrotartrique bibromé qui prend naissance, par l'oxyde d'argent humide.

L'acide itatartrique cristallise très-difficilement. Soumis à la distillation séche, il donne de l'anhydride carbonique, de l'eau et de l'acide itapyruvique $C^4H^6O^5$, homologue de l'acide pyruvique.

Acide citrique $C^6H^8O^7 = C^6H^4O^{5\,iv}(OH)^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH.\\CO.OH\end{matrix}\right.$

L'acide citrique s'extrait du jus de citron ; on fait fermenter un peu ce jus pour en séparer les parties mucilagineuses, puis on le sature à chaud par de la craie, et pour plus de facilité on achève la saturation par de la chaux vive. Il se forme un précipité de citrate de calcium qu'on lave à l'eau chaude (ce précipité se dissout à froid) et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique dilué. On sépare par le filtre le sulfate de calcium qui se produit et l'on fait cristalliser l'acide citrique. Jusqu'à ce jour l'acide citrique n'a pas été obtenu synthétiquement.

Propriétés. 1° L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par quatre faces trapézoïdales. Il est incolore, inodore et d'une saveur très-acide. Il se dissout dans les 3/4 de son poids d'eau froide, et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. L'alcool le dissout également; ses cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100°.

2° L'acide citrique précipite la baryte et non la chaux; toutefois, la solution de citrate de calcium dépose en grande partie ce sel par l'ébullition.

3° L'acide citrique est un acide tétratomique. En desséchant le citrate basique de cuivre $\left.\begin{matrix}(C^6H^4O^{5\,iv})^2\\H^2Cu^3\end{matrix}\right\}O^8, \left.\begin{matrix}Cu''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$, on fait perdre à ce sel deux molécules d'eau, outre son eau de cristallisation, et il se forme deux molécules de citrate $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^{5\,iv}\\Cu^2\end{matrix}\right\}O^4$, dans lesquelles Cu^2 tiennent la place de H^4.

4° *L'acide* citrique est tribasique; il est capable de donner, *avec les métaux*, trois séries de sels : les uns neutres et tri-

métalliques, $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^5\\ HM'^3\end{matrix}\right\}O^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\ CO.OM'\\ CO.OM'\end{matrix}\right.$, les autres bi-métalliques et mono-acides, $\left.\begin{matrix}C^6H^4O^5\\ H.M'^2H\end{matrix}\right\}O^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\ CO.OM'\\ CO.OH\end{matrix}\right.$, les derniers, enfin, mono-métalliques et bi-acides,

$\left.\begin{matrix}C^6H^4O^5\\ H.M'H^2\end{matrix}\right\}O^4 = C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\ CO.OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$. On connaît de même trois séries d'éthers citriques qui correspondent à ces trois séries de sels.

5° Il existe aussi des éthers citriques dans lesquels H^3 étant remplacés par des radicaux d'alcool, un quatrième atome d'hydrogène est remplacé par l'acétyle. Ces éthers obtenus comme les éthers tartriques analogues, démontrent que l'acide citrique est tétratomique.

6° La formule de constitution de l'acide citrique est probablement la suivante :

$$\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^2\\ |\\ HO.C - CO.OH\\ |\\ CH^2\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$$

7° L'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, perd d'abord H^2O, et donne de l'acide aconitique.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6}$$

Ce dernier corps ne saurait être considéré comme un anhydride citrique ; en effet, un tel anhydride serait diatomique et l'acide aconitique a une basicité égale à trois. On est donc obligé d'admettre que l'eau éliminée s'est formée moitié aux dépens du radical, moitié aux dépens de l'hydrogène typique.

7° Lorsqu'on continue à faire agir la chaleur sur l'acide aconitique, de l'anhydride carbonique se dégage, et il se produit un nouvel acide, l'acide itaconique :

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide itaconique.}}{C^5H^6O^4}$$

Chauffé plus fort, l'acide itaconique perd de l'eau et donne de l'acide pyro-citrique anhydre $C^5H^4O^3$. Celui-ci, dissous dans l'eau, reprend la molécule d'eau qu'il avait perdue; mais, au lieu de retourner à l'état d'acide itaconique, il donne un isomère de ce corps, l'acide citraconique.

Enfin, sous l'influence de l'acide iodhydrique ou de l'acide azotique, l'acide citraconique se transforme en un troisième isomère, l'acide mésaconique.

Nous avons parlé ailleurs des acides aconitique, itaconique, mésaconique et citraconique (*voy.* p. 312 et p. 328).

7° Fondu avec de l'hydrate de potassium, l'acide citrique se transforme en oxalate et en acétate.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2}$$

ACIDES PENTATOMIQUES

On ne connaît avec certitude aucun acide pentatomique.

Peut-être faut-il classer ici un acide tribasique, l'acide désoxalique $C^5H^6O^8$, que M. Lœwig a trouvé parmi les produits de l'action de l'amalgame de sodium sur l'oxalate d'éthyle. C'est un acide cristallisé qui forme des sels contenant trois atomes d'un métal monatomique, et qui est probablement pentatomique. Soumis à l'action d'une température de 160°, il se dédouble en anhydride carbonique et acide tartrique.

ACIDES HEXATOMIQUES

On connaît un acide hexatomique et monobasique, l'acide mannitique $C^6H^{12}O^7 = \left.\begin{matrix}C^6H^6O^{VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$ ou $C^5H^{6VI}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\(OH)^5\end{matrix}\right.$, deux acides isomères hexatomiques et bibasiques, l'acide mucique et l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix}C^6H^4O^{2VI}\\H^6\end{matrix}\right\}O^6$ ou $C^4H^{4VI}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\(OH)^4\\CO.OH\end{matrix}\right.$, et un acide hexatomique et peut-être tribasique l'acide isodulcitique $C^6H^8O^9$.

L'acide mannitique a été obtenu par M. Gorup-Besanez, en oxy*dant la mannite* à l'aide du noir de platine.

L'acide saccharique s'obtient en oxydant la mannite, le sucre de canne, la glucose..., etc., par l'acide azotique. L'acide mucique se prépare en oxydant de la même manière la lactose, la galactose, la dulcite et les gommes.

L'acide isodulcitique se forme dans l'oxydation de l'isodulcite $C^6H^{14}O^6$.

La nature hexatomique de l'acide saccharique et de l'acide mucique ne saurait être douteuse depuis que l'on a obtenu un saccharate de plomb dans lequel H^6 sont remplacés par Pb^3, et qu'on a fait connaître des éthers saccharique et mucique tétracétylés

$$C^4H^{4\,VI}\left\{\begin{array}{l} CO.OC^2H^5 \\ (OC^2H^3O)^4. \\ CO.OC^2H^5 \end{array}\right.$$

AMIDES

Les amides sont aux acides ce que les ammoniaques composées sont aux alcools ; ce sont des corps qui résultent du remplacement de l'hydrogène de l'ammoniaque par un radical acide. Nous suivrons, dans l'étude des amides, la même méthode que nous avons suivie dans l'étude des ammoniaques composées, c'est-à-dire que nous passerons successivement en revue les amides qui correspondent aux acides mono, di, triatomiques, etc.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES MONATOMIQUES

Les acides monatomiques peuvent être envisagés comme contenant le résidu OH uni à un radical monatomique. Ils ne peuvent donc perdre qu'une seule fois le groupe OH, et ne peuvent, par suite, donner naissance qu'à un seul résidu qui est toujours monatomique.

Les radicaux acides monatomiques peuvent se substituer à un, deux ou trois atomes d'hydrogène, dans l'ammoniaque ; il se produit ainsi les amides

$$\text{primaires } \left.\begin{array}{r} R \\ H \\ H \end{array}\right\}Az, \quad \text{secondaires } \left.\begin{array}{r} R \\ R \\ H \end{array}\right\}Az, \quad \text{et tertiaires } \left.\begin{array}{r} R \\ R \\ R \end{array}\right\}Az.$$

Les amides tertiaires sont à peine connues, et jamais on n'a pu obtenir de composés qui appartiennent au type de l'ammonium et

qui renferment quatre radicaux acides : les corps qui, dans la série des amides, correspondraient aux alcalis quaternaires, n'existent donc pas.

Préparation des amides primaires. — Ces corps peuvent être obtenus par quatre procédés différents :

1° On chauffe un sel ammoniacal ; il se sépare une molécule d'eau et il reste une amide. On conçoit ce mode de formation : l'ammonium perd H^2, lesquels s'unissent à l'oxygène typique du sel pour former de l'eau. Il reste donc, d'une part, le groupe AzH^2, c'est-à-dire de l'ammoniaque moins un atome d'hydrogène, et, de l'autre, un radical monatomique qui prend la place de cet atome d'hydrogène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acétate d'ammonium. — Eau. — Acétamide.

2° On traite un éther composé par l'ammoniaque, il se produit une amide et de l'alcool. Cette réaction est plus ou moins facile ; tantôt elle exige une température élevée, tantôt elle se fait à la température ordinaire.

$$\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Propionate d'éthyle. — Ammoniaque. — Alcool. — Propionamide.

3° On fait agir le gaz ammoniac sur un chlorure acide ; il se produit du chlorure d'ammonium et une amide.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorure de butyryle. — Ammoniaque. — Chlorure d'ammonium. — Butyramide.

4° On soumet un anhydride acide à l'action de l'ammoniaque ; il se forme en même temps une amide et un sel ammoniacal.

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\C^5H^9O\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\AzH^4\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Anhydride valérique. — Ammoniaque. — Valérate d'ammonium. — Valéramide.

En substituant, dans ces diverses réactions, des ammoniaques

éthylées, méthylées etc..., à l'ammoniaque, on obtient des amides dans lesquelles un second et même les deux autres atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az \qquad \left.\begin{matrix} C^3H^5O \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} Az$$

Éthylacétamide. Diméthyl-propionamide.

Préparation des amides secondaires. — On est parvenu à préparer les amides secondaires : 1° en faisant réagir les chlorures acides sur les amides primaires.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} Az + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Acétamide. Chlorure d'acétyle. Diacétamide. Acide chlorhydrique.

2° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur les amides primaires à une température élevée.

$$2\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right) + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = AzH^4Cl + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

Acétamide. Acide chlorhydrique. Chlorure d'ammonium. Diacétamide.

Propriétés des monamides primaires. 1° Chauffées avec de l'eau dans un tube scellé à la lampe, à la température de 200° environ, ces amides absorbent une molécule d'eau et se transforment dans le sel ammoniacal de l'acide dont elles renferment le radical.

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + H^2O = \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O$$

Acétamide. Eau. Acétate d'ammonium.

La même réaction a lieu lorsqu'on chauffe les amides avec des agents hydratants, comme les bases alcalines ou les acides minéraux dilués. Seulement, dans ce cas, au lieu du sel d'ammonium, on obtient les produits de sa décomposition par les réactifs employés. Ainsi, chauffe-t-on l'acétamide avec l'acide sulfurique, il se produit du sulfate ammonique acide et de l'acide acétique : traite-t-on le même corps par la potasse, il se forme de l'acétate de potassium et de l'ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acétamide. Eau. Acide sulfurique. Sulfate acide d'ammonium. Acide acétique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acétamide. Hydrate de potassium. Acétate de potassium. Ammoniaque.

2° Soumises à l'action des chlorures acides, les amides donnent naissance à une amide secondaire, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; traitées par les éthers iodhydriques, elles produisent de l'acide iodhydrique et une ammoniaque mixte, renfermant à la fois un radical d'acide et un radical d'alcool.

3° L'acide azoteux transforme les amides primaires en azote et en eau et fournit l'acide du radical contenu dans l'amide.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^7O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Butyramide. Acide azoteux. Azote. Eau. Acide butyrique.

4° Fortement chauffées avec des corps déshydratants, comme l'anhydride phosphorique, ces amides perdent une molécule d'eau et donnent des composés nouveaux qui ont été désignés sous le nom de nitriles. (*Voy.* Éthers cyanhydriques.)

$$\left.\begin{matrix}C^5H^9O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^9Az$$

Valéramide. Eau. Valéro-nitrile.

Propriétés des amides secondaires. — Ces amides sont encore peu étudiées. Elles sont facilement solubles dans l'ammoniaque, elles sont franchement acides et peuvent échanger leur dernier atome d'hydrogène contre des métaux. Les acides bouillants les dédoublent en acide correspondant et en sel ammoniacal.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + AzH^4Cl$$

Diacétamide. Eau. Acide chlorhydrique. Acide acétique. Chlorure d'ammonium.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES

Nous devons passer séparément en revue les amides des acides diatomiques et monobasiques et celles des acides diatomiques et bibasiques.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Ces acides peuvent engendrer trois classes de composés amidés.

1° Ils peuvent donner des diamides primaires, secondaires et tertiaires, par la substitution de leur radical à une, deux ou trois fois H dans une double molécule d'ammoniaque ;

2° En perdant OH, ils laissent un résidu monatomique, lequel peut se substituer à un, deux ou trois H, dans le type simple AzH^3, et donner des monamides primaires, secondaires et tertiaires. Mais les deux OH de ces acides n'ont pas même valeur, l'un est acide et l'autre alcoolique, et selon que c'est l'un ou l'autre de ces oxhydryles OH qui s'élimine, le résidu est neutre ou acide ; il en résulte que les composés amidés qui renferment ce résidu sont elles-mêmes tantôt neutres, tantôt acides, elles seront dans le premier cas de véritables amides, qui renfermeront encore un OH alcoolique, et dans le second des corps se rapprochant des amines, qui contiendront un OH acide.

Un exemple exprimera mieux notre pensée. L'acide glycolique $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$ donnera les trois composés amidés[1].

$\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ \vert \\ CO.AzH^2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ \vert \\ CO.OH \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH^2.OH \\ \vert \\ CO.AzH^2 \end{matrix}$
Amine-amide glycolique.	Monamine glycolique.	Monamide glycolique.

(1) Au lieu de les faire dériver de l'ammoniaque par substitution, on peut considérer les amines et les amides primaires comme l'alcool ou l'acide correspondant dont on a remplacé l'oxhydryle OH par le groupe équivalent AzH^2, reste monatomique de l'ammoniaque. Ainsi on peut exprimer la constitution de l'éthylamine ou de l'acétamide par deux formules en apparence différentes, mais qui sont identiques au fond :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^2H^5 - AzH^2}_{\text{Éthylamine.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \quad \text{ou} \quad C^2H^3O - AzH^2}_{\text{Acétamide.}}$$

Cette nouvelle manière d'envisager les composés amidés primaires est dans

Ces trois corps, comme l'acide glycolique dont ils dérivent, jouissent de fonctions mixtes. Le premier est une amine-amide, le second un amide-alcool, et le troisième un amine-acide.

Nous pouvons donc établir qu'aux acides diatomiques monobasiques correspondent trois classes de composés amidés.

1° Des amines-amides primaires, secondaires et tertiaires ;

2° Des monamines primaires, secondaires et tertiaires acides (acides amidiques) ;

3° Des monamides primaires, secondaires et tertiaires neutres isomériques avec les précédentes, qui jouiront en même temps de propriétés alcooliques.

L'hydrogène acide des acides amidiques peut être remplacé par des radicaux d'alcools ; les éthers de cette nature portent le nom d'*éthers amidiques*.

L'hydrogène alcoolique des monamides peut également être remplacé par des radicaux alcooliques ou par des radicaux acides, et les corps formés sont en même temps des amides et des éthers proprement dits ou des éthers composés.

Les monamides secondaires et tertiaires neutres ne sont pas encore connues.

Les produits de condensation des acides diatomiques et monobasiques étant encore des acides diatomiques et monobasiques, peuvent donner des dérivés amidés analogues à ceux des acides non condensés.

Amines-amides. — On ne connaît que les amines-amides primaires, secondaires et tertiaires correspondant à l'acide glycolique ; elles ont été obtenues par M. H. Heintz en faisant agir l'ammoniaque en solution alcoolique sur l'éther monochloracétique ; la réaction se passe en deux phases : dans la première, il se forme de la chloracétamide qui, réagissant dans la seconde phase sur l'ammoniaque, engendre l'amine-amide glycolique.

$$1^{\circ}\quad \underset{\text{Éther monochloracétique.}}{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Chloracétamide.}}{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}}$$

certains cas plus commode et surtout plus simple que l'autre ; elle est seule applicable, lorsqu'il s'agit d'établir une formule de constitution et de préciser l'endroit de la molécule où l'azote se trouve fixé. Nous l'emploierons en même temps que l'ancienne, dans ce chapitre et dans les suivants.

2° $$\underset{\text{Chloracétamide}}{\begin{matrix}CH^2.Cl\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Amine-amide glycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.AzH^2\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}}$$

Les amines secondaires et tertiaires résultent de l'action de deux ou trois molécules de chloracétamide sur l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Chloracétamide.}}{2\left[\begin{matrix}CH^2.Cl\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right]} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Diglycolamide-amine.}}{\left[\begin{matrix}CH^2-\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right]^2 AzH}$$

$$\underset{\text{Chloracétamide.}}{3\left[\begin{matrix}CH^2.Cl\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right]} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{3\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\ Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Triglycolamide-amine.}}{\left[\begin{matrix}CH^2-\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right]^3 Az}$$

M. Heintz a encore obtenu la glycolamide-amine, en chauffant l'acide glycolamidique (glycocolle) à 160° dans un courant de gaz ammoniac sec.

$$\underset{\text{Acide glycolamidique.}}{\begin{matrix}CH^2.AzH^2\\ |\\ CO.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Amide-amine glycolique.}}{\begin{matrix}CH^2.AzH^2\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}}$$

Les propriétés de ces trois composés amidés sont très-peu étudiées. On a constaté qu'ils se combinent avec une molécule d'un acide en donnant des sels bien définis.

La glycolamide-amine est peu stable et se dédouble en présence de l'eau facilement en ammoniaque et en acide glycolamidique, en vertu d'une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.

Monamides neutres. On ne connaît que la glycolamide et la lactamide, qui se forment par l'action de l'ammoniaque sur les anhydrides glycolique et lactique.

$$\underset{\text{Glycolide.}}{\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CO\end{matrix}\Big\rangle O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Glycolamide.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Lactide.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CH\\ |\\ CO\end{matrix}\Big\rangle O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Lactamide.}}{\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CO.AzH^2\end{matrix}}$$

En remplaçant l'ammoniaque par une monamine primaire ou secondaire on obtient de la glycolamide ou de la lactamide dont un ou les deux atomes d'hydrogène du groupe AzH^2 sont remplacés par un ou deux radicaux alcooliques.

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.AzHC^2H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.Az(CH^3)^2 \end{array}$$

Glycoléthylamide. Lactodiméthylamide.

Ces amides, soumises à l'influence des alcalis caustiques, se dédoublent en sels alcalins de l'acide correspondant et en ammoniaque, ou en amines correspondantes aux radicaux alcooliques qu'elles contiennent.

$$\underset{\text{Lactamide neutre.}}{C^3H^7AzO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^3H^5KO^3} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

L'acide azoteux les transformerait sûrement en acide correspondant, azote et eau.

$$\underset{\text{Glycolamide.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Acide glycolique.}}{C^2H^4O^3}$$

On ne sait pas comment agissent sur elle les déshydratants ; il se pourrait qu'ils leurs fissent perdre H^2O et produisissent une imide selon l'équation :

$$\underset{\text{Lactamide.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Lactimide?}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CO \end{array} \Big\rangle AzH}$$

L'hydrogène alcoolique de ces amides peut être remplacé par des radicaux alcooliques ou acides; dans le premier cas il se produit des composés isomériques avec les amides substituées indiquées plus haut.

$$\begin{array}{l} CH^2.OC^2H^5 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OC^2H^5O \\ | \\ CO.AzH^2 \end{array}$$

Éthylglycolamide. Acétolactamide.

On obtient ces corps en traitant les éthers dialcooliques, ou mon-

alcooliques et monacides des acides correspondants par l'ammoniaque.

$$CH^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = C^2H^5.OH + CH^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

Glycolate diéthylique. — Ammoniaque. — Alcool. — Éthylglycolamide.

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5O\\CO.OC^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = C^2H^5.OH + C^2H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5O\\CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

Acétolactate d'éthyle. — Ammoniaque. — Alcool. — Acétylactamide.

Soumis à l'influence des alcalis, les amides substituées régénèrent l'acide dont ils dérivent et dégagent de l'ammoniaque.

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\CO.OK\end{matrix}\right. + AzH^3$$

Éthyllactamide. (Lactaméthane). — Potasse. — Éthyl-lactate de potassium. — Ammoniaque.

Monamines acides primaires. — Préparation. — *Premier procédé.* On obtient ces amides en soumettant à l'action de l'ammoniaque les dérivés monobromés ou monochlorés des acides monatomiques de la même série. Ainsi, l'acide glycolamidique s'obtient à l'aide de l'acide chloracétique et de l'ammoniaque, et l'acide oxybutyramidique au moyen de l'ammoniaque et de l'acide bromobutyrique.

$$\begin{matrix}CH^2.Cl\\|\\CO.OH\end{matrix} + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}CH^2.AzH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide chloracétique. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Acide glycolamidique. (Glycocolle.)

Deuxième procédé. On peut encore préparer ces amines en combinant les aldéhydes à l'ammoniaque, mélangeant avec de l'acide cyanhydrique les produits ainsi obtenus, et soumettant le mélange à l'action de l'acide chlorhydrique. On obtient, dans ces réactions, l'amine d'un acide qui appartient à la série supérieure d'un terme à celle dont on a pris l'aldéhyde. Ainsi, avec l'aldéhyde ordinaire C^2H^4O, qui appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est l'éthane C^2H^6, on donne naissance à l'acide lactamidique. Celui-ci appartient à la série dont l'hydrocarbure fondamental est le propane C^3H^8, homologue supérieur de l'éthane.

$$C^2H^4O + CAzH + H^2O = C^3H^7AzO^2$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Acide lactamidique.

Troisième procédé. L'acide glycolamidique se produit dans l'hy-

dratation de certains corps qui existent tout formés dans les sécrétions animales. Ces corps sont des amides mixtes, qui renferment, outre le radical $C^2H^5O^2$, le radical d'un autre acide. Les agents d'hydradation les dédoublent en cet autre acide et en acide glycolamidique.

$$\begin{array}{l} CH^2.AzH(C^7H^5O) \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}O = \begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} C^7H^5O \\ H \end{array}\right\}O$$

Acide hippurique. — Eau. — Acide glycolamidique. — Acide benzoïque.

Propriétés. 1° Ces monamines peuvent fonctionner à la manière des acides ou à la manière de l'ammoniaque. Les fait-on agir sur les bases, elles échangent l'atome d'hydrogène acide contre un métal et donnent des sels bien définis; les fait-on agir sur un acide, elles s'y combinent directement à la manière de l'ammoniaque et produisent également des sels bien définis, capables de former avec les sels métalliques un grand nombre de sels doubles.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OH \end{array}\right. + \left.\begin{array}{r} K \\ H \end{array}\right\}O = CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OK \end{array}\right. + H^2O$$

Acide glycolamidique. (Glycocolle). — Potasse. — Glycolamidate de potassium. — Eau.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2 \\ CO.OH \end{array}\right. + HCl = CH^2\left\{\begin{array}{l} AzH^2.HCl \\ CO.OH \end{array}\right.$$

Glycocolle. — Acide chlorhydrique. — Chlorhydrate de glycocolle.

2° Les amines dérivées des acides diatomiques et monobasiques résistent à l'action des alcalis ; elles ne sont pas décomposées en ammoniaque et acide correspondant.

3° Soumises à l'action de l'acide azoteux, ces amines donnent un dégagement d'azote ; de l'eau est mise en liberté, et l'acide auquel l'amine correspond devient libre.

$$\begin{array}{l} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} AzO \\ H \end{array}\right\}O = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{r} Az \\ Az \end{array}\right\}$$

Glycocolle. — Acide azoteux. — Acide glycolique. — Eau. — Azote.

4° Chauffées à une température élevée dans un courant de gaz chlorhydrique, les monamines des acides diatomiques et monobasiques perdent une molécule d'eau et se transforment en une monamide dans laquelle H^2 sont remplacés par un radical diatomique à la fois acide et alcoolique.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} = \left.\begin{array}{c}H\\H\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH \\ | \\ CO\end{array}\right> AzH$$

Acide lactamidique. Eau. Lactimide.

5° Les acides amidiques peuvent donner naissance à des éthers, résultant de la substitution d'un radical alcoolique à leur hydrogène acide. On obtient de telles combinaisons, qui ne sont étudiées que dans la série glycolique, en chauffant l'acide amidique avec l'alcool dont on veut obtenir l'éther.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l}AzH^2\\CO.OH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{c}C^2H^5\\H\end{array}\right\}O = \left.\begin{array}{c}H\\H\end{array}\right\}O + CH^2\left\{\begin{array}{l}AzH^2\\CO.OC^2H^5\end{array}\right.$$

Acide glycolamidique. Alcool. Eau. Glycolamidate d'éthyle.

Les mêmes éthers se forment plus facilement par l'action de l'iodure d'un radical alcoolique sur le sel d'argent de l'acide amidique.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l}AzH^2\\CO.OAg\end{array}\right. + \left.\begin{array}{c}CH^3\\I\end{array}\right\} = \left.\begin{array}{c}Ag\\I\end{array}\right\} + CH^2\left\{\begin{array}{l}AzH^2\\CO.OCH^3\end{array}\right.$$

Glycolamidate d'argent. Iodure de méthyle. Iodure d'argent. Glycolamidate de méthyle.

6° On connaît aussi des dérivés alcooliques isomériques avec les éthers amidiques qui résultent du remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe AzH^2 par un radical alcoolique.

Cette substitution peut aussi se faire deux fois, ou peut avoir lieu par un radical acide.

$$CH^2\left\{\begin{array}{l}AzH.CH^3\\CO.OH\end{array}\right., \quad CH^2\left\{\begin{array}{l}Az(C^2H^5)^2\\CO.OH\end{array}\right., \quad CH^2\left\{\begin{array}{l}AzH(C^7H^5O)\\CO.OH\end{array}\right. (*).$$

Acide méthylglycolamidique. Acide diéthylglycolamidique. Acide benzoylglycolamidique.

On obtient les composés alcooliques en faisant agir une monamine primaire ou secondaire sur un acide monatomique monochloré ou monobromé.

$$\begin{array}{l}CH^2Cl\\|\\CO.OH\end{array} + 2(CH^3.AzH^2) = \left.\begin{array}{r}CH^3.AzH^3\\Cl\end{array}\right\} + \begin{array}{l}CH^2.AzH.CH^3\\|\\CO.OH\end{array}$$

Acide chloracétique. Méthylamine. Chlorhydrate de méthylamine. Acide méthylglycolamidique.

(*) Le benzoyle C^7H^5O est le radical de l'acide benzoïque $C^7H^5O.OH$, acide aromatique monatomique.

L'acide méthyl-glycolamidique ou méthyl-glycocolle, avant que sa nature fût connue, avait été obtenu dans le dédoublement de la créatine et avait été désigné par le nom de *sarcosine*.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{COH^4Az^2} + \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2}$$

Quant à l'acide benzoyl-glycolamidique ou benzoyl-glycocolle, il prend naissance lorsqu'on chauffe à 160° la benzamide avec l'acide chloracétique.

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{\begin{matrix} CH^2.Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Benzamide.}}{Az\left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H^2 \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide benzoylglycolamidique.}}{\begin{matrix} CH^2.AzH\ C^7H^5O \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Cet acide est identique avec l'acide hippurique, qui se trouve dans l'urine, surtout dans celle des herbivores.

Monamines acides secondaires et tertiaires. — Ces corps ont été peu étudiés, on sait seulement, par les recherches de M. Heintz, qu'ils se produisent en même temps que les monamines primaires, lorsqu'on prépare celles-ci par le premier procédé que nous avons indiqué. Ces amines contiennent naturellement un nombre d'atomes d'hydrogène basique égal au nombre de résidus introduits dans la molécule de l'ammoniaque ; les amines secondaires sont donc bibasiques et les amines tertiaires, tribasiques.

Le mode de formation de ces composés est exprimé par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{2(CH^2Cl-CO^2H)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3AzH^3} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2AzH^4Cl} + \underset{\text{Acide diglycolamidique.}}{Az\left\{\begin{matrix} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \\ H \end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide chloracétique.}}{3(CH^2Cl-CO^2H)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{4AzH^4} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{3AzH^4Cl} + \underset{\text{Acide triglycolamidique.}}{Az\left\{\begin{matrix} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO^2H \end{matrix}\right.}$$

Nomenclature et énumération des monamines des acides diatomiques et monobasiques. — La nomenclature de ces corps varie suivant la manière dont on les considère. Si on les envisage comme des dérivés amidés des acides diatomiques, on peut les dénommer, *avec M. H. Heintz*, en ajoutant la désinence amidique au nom de

l'acide dont ils renferment les éléments. En faisant précéder ce nom par les particules *mono*, *di* ou *tri*, on indique de plus si l'amine est du premier, du second ou du troisième degré ; la particule *mono* peut se supprimer.

D'après ces règles, les trois amines acides dérivées de l'acide glycolique se nomment : acide glycolamidique, acide diglycolamidique, acide triglycolamidique.

C'est cette nomenclature que nous avons adoptée.

Si, au contraire, on les considère comme dérivant des acides monatomiques par substitution du groupe AzH^2 à un atome d'hydrogène de l'acide, ce qui conduit à la même formule de constitution, on peut les dénommer en ajoutant la désinence *amique* aux noms des acides monatomiques de la même série, ou bien en faisant précéder ces noms par la particule *amido*. D'après ce principe, on a appelé le glycocolle, acide acétamique ou amidoacétique. Dans la série grasse, cette nomenclature n'a guère été adoptée, mais comme nous verrons plus tard, elle est très en usage dans la série aromatique pour désigner les monamines des acides diatomiques et monobasiques.

Les corps actuellement connus de ce groupe sont les suivants :

Acide glycolamidique (syn. glycocolle, acide acétamique).	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - CH^2)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide diglycolamidique.	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - CH^2)^2\\ H\end{matrix}\right\} Az$
Acide triglycolamidique.	$\left.(CO^2H - CH^2)^3\right\} Az$
Acide lactamidique (syn. alanine).	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^2H^4)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide oxybutyramidique.	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^3H^6)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide oxyvaléramidique	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^4H^8)\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$
Acide oxycaproamidique (syn. leucine). .	$\left.\begin{matrix}(CO^2H - C^5H^{10})\\ H^2\end{matrix}\right\} Az$

L'acide glycolamidique a été nommé aussi sucre de gélatine, parce qu'il a une saveur sucrée et qu'il se produit lorsqu'on soumet la gélatine à l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique.

La leucine est un produit de dédoublement des matières albuminoïdes, et se rencontre dans l'économie animale; elle est très abondante dans le pancréas.

On a aussi préparé une amide de l'acide diglycolique, en traitant l'éther éthylique de cet acide par l'ammoniaque, cette amide perd de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe, et se convertit en diglycolimide.

$$\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} AzH^2 \\ O'' \\ AzH^2 \end{matrix}\right. = \begin{matrix} C^2H^2O'' \\ C^2H^2O'' \end{matrix}\left\{\begin{matrix} - \\ O'' \\ - \end{matrix}\right\} AzH + AzH^3$$

Diglycolamide. Diglycolimide. Ammoniaque.

AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES.

Le radical diatomique de ces acides peut se substituer à deux quatre ou six atomes d'hydrogène dans le type ammoniaque doublé. Il peut aussi se substituer à deux H dans le type ammoniaque simple ; de là des diamides primaires, secondaires et tertiaires et des monamides renfermant un radical diatomique. Ces dernières ont reçu le nom d'*imides*

En second lieu, un acide diatomique et bibasique peut, en perdant OH, donner naissance à un résidu monatomique, lequel, substitué à H, à H^2 ou à H^3 dans l'ammoniaque simple, donnera des monamides primaires, secondaires et tertiaires.

Monamides. Dans les acides bibasiques les deux atomes d'hydrogène typique sont tous deux fortement basiques. Quel que soit l'atome éliminé dans le groupe OH, celui qui reste a donc toujours des propriétés basiques. Par conséquent le résidu monatomique est toujours identique à lui-même, et sa substitution à l'hydrogène de l'ammoniaque ne peut donner naissance qu'à une seule série d'amides, au lieu de produire deux séries de composés amidés isomères, comme nous avons vu que c'est le cas avec les acides diatomiques et monobasiques.

On ne connaît encore que les amides primaires de cet ordre.

Préparation. — *Premier procédé* On obtient ces amides en distillant avec précaution un sel ammoniacal acide.

$$\left.\begin{matrix} (HO - C^2O^{2''})' \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O = H^2O + \left.\begin{matrix} (HO - C^2O^{2''})' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az$$

Oxalate acide d'ammonium. Eau. Acide oxamique.

Deuxième procédé. On les obtient encore en décomposant les diamides par une quantité d'alcali inférieure de moitié à celle qui *serait nécessaire* pour en amener la décomposition complète.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + \left.\begin{matrix}(KO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az$$

Oxamide. Potasse. Ammoniaque. Oxamate de potassium.

Troisième procédé. On fait bouillir une imide avec de l'eau.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\Ag\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(AgO-C^4H^4O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az$$

Succinimide argentique. Eau. Succinamate d'argent.

Propriétés. 1° Les monamides de cette classe fonctionnent toutes comme des acides monatomiques.

2° Comme elles ne diffèrent d'un sel ammoniacal acide que par les éléments d'une molécule d'eau, elles peuvent, sous les influences hydratantes se transformer en ce sel ammoniacal acide.

$$\left.\begin{matrix}(HO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(HO\ C^2O^{2''})'\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$$

Acide oxamique. Eau. Oxalate acide d'ammonium.

Lorsque les agents d'hydratation dont on fait usage sont un acide ou un alcali, au lieu d'un sel acide d'ammonium, on obtient les produits de sa décomposition par l'agent employé.

3° Les agents de déshydratation, comme l'acide phosphorique anhydre, font perdre de l'eau à ces corps et les transforment en imides.

$$\left.\begin{matrix}(HO-C^4H^4O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Acide succinamique. Eau. Succinimide.

4° L'acide azoteux détermine dans la solution de ces amides un dégagement d'azote, une molécule d'eau s'élimine et il se produit l'acide dont l'amide renferme les éléments.

$$\left.\begin{matrix}(HO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Acide oxamique. Acide azoteux. Eau. Azote. Acide oxalique.

Nomenclature. On dénomme ces corps en remplaçant la terminaison du nom de l'acide dont ils dérivent par la désinence *amique*. Ainsi l'on dit : acide oxamique, acide succinamique, etc.

Diamides. On n'a préparé jusqu'à ce jour que des diamides primaires.

Préparation. — *Premier procédé.* On soumet à une distillation ménagée un sel neutre d'ammonium.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$$

Oxalate neutre d'ammonium. — Eau. — Oxamide.

Deuxième procédé. On traite un éther neutre par l'ammoniaque aqueuse; il se produit une diamide et un alcool.

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}C^4H^4O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Succinate diéthylique. — Ammoniaque. — Succinamide. — Alcool.

Troisième procédé. On fait agir un chlorure de radical acide sur le gaz ammoniac sec.

$$\left.\begin{matrix}R''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 4AzH^3 = 2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$$

Chlorure d'un radical acide. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Diamide.

Ces trois procédés sont identiques aux trois premiers que nous avons indiqués à l'occasion des monamides primaires dérivées d'acides monatomiques.

Quatrième procédé. Par l'action de l'ammoniaque sur les imides.

$$\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}Az + AzH^3 = \left.\begin{matrix}R''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$$

Imide. — Ammoniaque. — Diamide.

Propriétés. 1° Ces amides peuvent absorber de l'eau et se transformer en sels neutres d'ammonium.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Oxamide. — Eau. — Oxalate neutre d'ammonium.

Si l'on se sert d'un acide ou d'un alcali comme moyen d'hydratation, on obtient les produits de décomposition du sel ammoniacal par ces agents.

2° Traités par une quantité de base moitié moindre que celle qui serait nécessaire à leur décomposition complète, ces corps donnent de l'ammoniaque et le sel alcalin d'une amide acide.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}(KO-C^2O^{2''})'\\H^2\end{matrix}\right\}Az + AzH^3$$

Oxamide. — Potasse. — Oxamate de potassium. — Ammoniaque.

3° Il est probable que sous l'influence des moyens de déshydratation, ces amides perdraient deux molécules d'eau et se transforme-

raient en nitriles identiques ou isomères avec les éthers cyanhydriques des glycols inférieurs de deux termes dans la série. En effet, nous avons vu que, lorsqu'on fait agir un alcali sur les dicyanhydrines des glycols, on obtient des acides diatomiques et bibasiques appartenant à des séries supérieures de deux termes à celles des glycols dont on a employé les dicyanhydrines. Toutefois la déshydratation directe des diamides n'a été effectuée que sur l'oxamide; chauffé avec de l'anhydride phosphorique, ce corps donne du cyanogène.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Cyanogène libre.}}{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix}}$$

4° Chauffées seules, les diamides perdent de l'ammoniaque et se transforment en imides.

$$\underset{\text{Succinamide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^4 \end{matrix}\right\}Az^2} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Succinimide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\}Az}$$

5° L'acide azoteux régénère l'acide d'où dérive l'amide, en même temps qu'il se produit de l'eau et de l'azote.

$$\underset{\text{Succinamide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^4 \end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{2\left(\begin{matrix} AzO \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide succinique.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Azote.}}{2\left(\begin{matrix} Az \\ Az \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)}$$

Imides. — Préparation. — *Premier procédé.* On obtient les imides en décomposant les diamides par la chaleur (voir plus haut).

Deuxième procédé. On les obtient encore en déshydratant les amides acides.

$$\underset{\text{Amide acide.}}{\left.\begin{matrix} (HO-R'')' \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Imide.}}{\left.\begin{matrix} R'' \\ H \end{matrix}\right\}Az}$$

Troisième procédé. On peut aussi préparer les imides en faisant agir l'ammoniaque sur l'anhydride d'un acide diatomique et bibasique.

$$\underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^2.O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Succinimide.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^{2''} \\ H \end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Propriétés. 1° Les imides contiennent encore un atome d'hydrogène remplaçable par des radicaux acides ou alcooliques.

2° Sous l'influence des agents d'hydratation, les imides donnent les mêmes produits que les amides acides. Mais elles absorbent pour cela une quantité d'eau double.

$$\underset{\text{Amide acide.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Sel acide d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ AzH^4\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Imide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\ H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Sel acide d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ AzH^4\end{matrix}\right\}O}$$

3° Dans des conditions convenables, les imides absorbent de l'ammoniaque et se transforment en diamides.

$$\underset{\text{Imide.}}{\left.\begin{matrix}R''\\ H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Diamide(*).}}{\left.\begin{matrix}R''\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Amides renfermant des radicaux alcooliques. Lorsque, dans la préparation des diamides, on substitue une ammoniaque composée à l'ammoniaque ordinaire, on obtient des amides qui renferment des radicaux d'alcools.

$$\underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Éthylamine.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Diéthyl-oxamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2O^{2''}\\ (C^2H^5)^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Alcool.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

De même, en substituant les sels des monamines primaires aux sels ammoniacaux, dans la préparation des monamides acides (p. 354, *premier procédé*), on obtient des monamides acides qui renferment des radicaux alcooliques.

$$\underset{\text{Sel acide d'éthyl-ammonium.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ (C^2H^5)H^3Az\end{matrix}\right\}O} - \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Monamide monéthylique.}}{\left.\begin{matrix}(HO-R'')'\\ C^2H^5\\ H\end{matrix}\right\}Az}$$

(*) Les imides dérivent des amides acides par élimination d'eau comme les nitriles dérivent par élimination d'eau des amides neutres. Or les nitriles fixent l'hydrogène naissant en donnant des ammoniaques composées. On pouvait supposer par analogie que l'hydrogène naissant se fixerait aussi sur les imides. Mais M Oppenheim et moi nous sommes assurés que ce phénomène ne se produit *pas*. Ce résultat négatif s'explique facilement aujourd'hui, qu'on connaît la constitution des deux classes de corps : dans les nitriles comme nous le verrons, l'atome

On obtient des corps de même composition que ces derniers, mais neutres, lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur un éther dialcoolique employé en excès.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\}O^2 + AzH^3 = \left.\begin{matrix} (C^2H^5O-C^2O^{2''})' \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Oxalate d'éthyle. — Ammoniaque. — Oxaméthane. — Alcool.

Ces derniers corps se décomposent sous l'influence des alcalis en sels alcalins, ammoniaque et alcool.

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^5O-C^2O^{2''})' \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} C^2O^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}O + AzH^3$$

Oxaméthane. — Potasse. — Oxalate de potassium. — Alcool. — Ammoniaque.

Leurs isomères, au contraire, obtenus à l'aide des ammoniaques composées, donnent par l'action des alcalis une ammoniaque composée, de l'eau et un sel alcalin.

$$\left.\begin{matrix} (HO-R'')' \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} R^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$$

Monamide acide monéthylique. — Potasse. — Sel de potassium neutre. — Eau. — Éthylamine.

Les formules rationnelles que nous avons employées pour représenter ces isomères rendent bien compte de leur différence de propriété. Elles montrent, en effet, que, dans les uns, le radical alcoolique est substitué à l'hydrogène typique du résidu acide, $(HO-R'')'$ qui par suite est ramené à l'état de neutralité, tandis que dans les autres, ce radical d'alcool est substitué à un atome d'hydrogène de l'ammoniaque.

Ceux de ces corps qui renferment le radical éthyle substitué à l'hydrogène typique du résidu acide ont reçu le nom d'*améthanes*.

d'azote se trouve fixé par ses trois atomicités au même atome de carbone, tandis que dans les imides une atomicité de l'azote est saturée par un atome d'hydrogène et les deux autres par deux atomes de carbone différents.

AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A DEUX.

Les acides triatomiques peuvent, par élimination successive de OH, donner naissance à des résidus mono, di ou triatomiques. Ces résidus se substituant dans les types simples et condensés

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,\qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2,\qquad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

donneraient des monamides, des diamides et des triamides primaires, secondaires et tertiaires. On peut déduire d'un raisonnement analogue que les acides tétratomiques pourraient produire des monamides, des diamides, des triamides et des tétramides ; les acides pentatomiques, des monamides, des diamides, des triamides, des tétramides et des pentamides..., etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité égale à leur atomicité, tous les oxhydryles OH qu'ils renferment sont acides, et ces acides ne donneront que des amides. La basicité d'un résidu quelconque est alors égale à la basicité de l'acide dont il dérive, diminuée du nombre de groupe OH éliminés. Il en résulte que l'amide la plus condensée, celle qui renferme le radical de l'acide, est neutre, tandis que les autres sont acides et présentent des basicités égales à celles des résidus qui servent à les constituer. On voit, d'après cela, que l'amide la plus condensée, étant neutre, celle dont la condensation est inférieure de un degré, est monobasique, celle dont la condensation est inférieure de deux degrés, bibasique..., etc.

Lorsque les acides polyatomiques ont une basicité inférieure à leur atomicité, ils donneront des composés amidés qui tantôt seront des amides renfermant des OH alcooliques, si les molécules OH éliminées sont toutes acides; ces amides pourront contenir en même temps encore des OH acides; tantôt des amines renfermant des OH acides, si les molécules OH éliminées sont toutes alcooliques ; ces amines peuvent aussi contenir des OH alcooliques ; tantôt des dérivés amidés à fonction mixte, des amides-amines, si les OH éliminés sont en partie acides, en partie alcooliques ; les

corps de cette dernière classe pourront renfermer en même temps des OH acides et alcooliques.

Prenons pour exemple : 1° le cas d'un acide triatomique et monobasique; 2° le cas d'un acide triatomique et bibasique. Représentons un acide triatomique et monobasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^-H^- \end{matrix}\Big\} O^3\right)$. On pourra obtenir les résidus suivants : $\alpha \left(\begin{matrix} R''' \\ H^-H^- \end{matrix}\Big\} O^2\right)'$ monatomique et neutre, qui fournira des amides neutres ; $\beta \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^- \end{matrix}\Big\} O^2\right)$ monatomique et monobasique, qui fournira des amines acides et monobasiques; $\gamma \left(\begin{matrix} R''' \\ H^- \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique et neutre qui donnera des amides-amines neutres ; $\delta \left(\begin{matrix} R'' \\ H^+ \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique et monobasique qui donnera des diamines monobasiques ; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des composés amidés non acides qui seront une fois amide et deux fois amines.

Représentons de même un acide triatomique et bibasique par la formule générale $\left(\begin{matrix} R''' \\ H^+H^+ \\ H^- \end{matrix}\Big\} O^3\right)$. Nous verrons que cet acide fournira les résidus suivants : $\alpha \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+H^+ \end{matrix}\Big\} O^2\right)'$ monatomique, comme radical, et bibasique, comme acide, qui pourra produire des monamines acides bibasiques ; $\beta \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \\ H^- \end{matrix}\Big\} O^2\right)'$ monatomique, comme radical, et monobasique, comme acide, qui pourra donner naissance à des monamides acides monobasiques ; $\gamma \left(\begin{matrix} R''' \\ H^+ \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique, comme radical, et monobasique, comme acide, qui donnera des amines-amides, acides monobasiques ; $\delta \left(\begin{matrix} R''' \\ H^- \end{matrix}\Big\} O\right)''$ diatomique et neutre, qui fournira des diamides neutres ; ε R''', triatomique et neutre qui donnera des composés amidés non acides qui seront deux fois amides et une fois amines.

En représentant par des formules générales les acides tétra, penta, hexatomiques, et épuisant sur ces formules toutes les combinaisons que l'on peut obtenir par élimination de OH, on

trouve aisément tous les composés amidés isomères auxquels ils peuvent donner naissance.

Toutefois, il faut bien avouer que nous sommes ici dans la théorie. On connaît, en effet, très-peu d'amides dérivées d'acides d'une atomicité supérieure à deux. Suivent les formules des plus importantes :

1° La malo-diamide neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^3O^{2\prime\prime\prime}\\ H^-\end{matrix}\right\}O\right)^{\prime\prime}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ OH\\ COAzH^2\end{matrix}\right.$$

2° La malo-amide-amine acide connue sous le nom d'asparagine et qui s'extrait de certains végétaux étiolés :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^3O^{2\prime\prime\prime}\\ H^+\end{matrix}\right\}O\right)^{\prime\prime}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ AzH^2\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

3° La monamine malique acide bibasique (acide aspartique), obtenue par l'action des bases sur l'asparagine, ou par l'hydratation de la fumarimide au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^3O^{2\prime\prime\prime}\\ H^+H^+\end{matrix}\right\}O^2\right)^{\prime}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az = C^2H^{3\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ AzH^2\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

4° L'acide tartramique, ou monamide tartrique acide et monobasique :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^2O^{2\text{IV}}\\ H^-H^-\\ H^+\end{matrix}\right\}O^3\right)^{\prime}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az = C^2H^{2\text{IV}}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ OH\\ OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

5° La tartramide ou diamide tartrique neutre :

$$\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}C^4H^2O^{2\text{IV}}\\ H^-H^-\end{matrix}\right\}O^2\right)^{\prime\prime}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^2H^{2\text{IV}}\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\ OH\\ OH\\ CO.AzH^2\end{matrix}\right.$$

6° L'acide phényl-citrobiamique, ou di-phényl-diamide citrique *acide monobasique* :

$$\left(\begin{matrix} C^6H^4O^{3\,IV} \\ H^-H^+ \end{matrix}\Big\}O^2\right)''\Big\}Az^2 = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix} CO.AzH(C^6H^5) \\ CO.AzH(C^6H^5) \\ OH \\ CO.OH \end{matrix}\right. (*)$$

7° La citro-triamide neutre :

$$\left(\begin{matrix} C^6H^4O^{3\,IV} \\ H^- \end{matrix}\Big\}O\right)'''\Big\}Az^3 = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ CO.AzH^2 \\ OH \\ CO.AzH^2 \end{matrix}\right.$$

On connaît en outre deux imides citriques :

8° La monimide phénylique qui est monobasique et a reçu le nom d'acide phényl-citramique :

$$\left(\begin{matrix} C^6H^4O^3 \\ H^-H^+ \end{matrix}\Big\}O^2\right)''\Big\}Az = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \\ OH \\ CO.OH \end{matrix}\right.> Az(C^6H^5)$$

9° L'imide-amide diphénylique neutre, ou phénylcitrimide :

$$\left(\begin{matrix} C^6H^4O^3 \\ H^- \end{matrix}\Big\}O\right)'''\Big\}Az^2 = C^3H^{4\,IV}\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \\ OH \\ CO.AzH(C^6H^5) \end{matrix}\right.> Az(C^6H^5)$$

10° La mucamide et la saccharamide neutres :

$$\left(\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ (H^-)^4 \end{matrix}\Big\}O^4\right)''\Big\}Az^2 = C^4H^{4\,VI}\left\{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ (OH)^4 \\ CO.AzH^2 \end{matrix}\right.$$

On connaît enfin plusieurs amides d'acides polyatomiques tels que les acides méconique, coménique, etc. Mais comme l'atomicité de ces acides n'est point encore suffisamment établie, on ne peut pour le moment donner une formule rationnelle à ces corps.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ATOMICITÉ ET LA BASICITÉ.

Nous avons vu que ce qui constitue l'atomicité d'une molécule, c'est le nombre d'atomes d'hydrogène typique qu'elle contient, c'est-à-dire d'hydrogène facilement remplaçable par d'autres radicaux, tandis que la basicité exprime le nombre d'atomes d'hydro-

(*) Le groupement C^6H^5, le phényle, est un radical hydrocarboné aromatique qui existe dans le phénol.

gène auxquels peuvent se substituer les métaux alcalins par voie de double décomposition au moyen des bases.

M. Kekulé a cherché à expliquer à quoi tiennent les propriétés de l'hydrogène typique et de l'hydrogène basique. Voici sa théorie, à laquelle nous nous rattachons :

Dans les carbures d'hydrogène, tout l'hydrogène est uni directement au carbone, mais il se peut qu'un atome d'hydrogène soit éliminé et qu'un atome d'oxygène prenne sa place, seulement comme l'oxygène est diatomique, il ne se trouve point saturé après s'être uni au carbone par une de ces atomicités et par l'autre il se combine à un atome d'hydrogène.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H - C^{IV} - O'' - H \\ | \\ H \end{array}$$

Cette formule représente la molécule oxygénée ainsi formée. On voit qu'elle renferme trois atomes d'hydrogène directement unis au carbone, et un quatrième atome d'hydrogène qui n'est uni au carbone que par l'intermédiaire de l'oxygène. Ce dernier est de l'hydrogène typique; l'oxygène qui sert de lien entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène a été improprement appelé oxygène d'addition, nous conserverons ce nom faute de trouver mieux. On voit que si l'hypothèse de M. Kékulé est exacte, chaque atome d'oxygène d'addition doit rendre typique un atome d'hydrogène, de manière que l'atomicité d'une molécule soit toujours égale au nombre d'atomes d'oxygène d'addition qu'elle contient.

L'hydrogène rendu typique par le mécanisme que nous venons d'indiquer est de l'hydrogène alcoolique, et les corps dont il fait partie sont des alcools. Ainsi les formules suivantes représentent la constitution du propyl-alcool et du propylène-glycol normaux.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ H^2C - O'' - H \end{array} = C^3H^8O \quad \text{Propyl-alcool.}$$

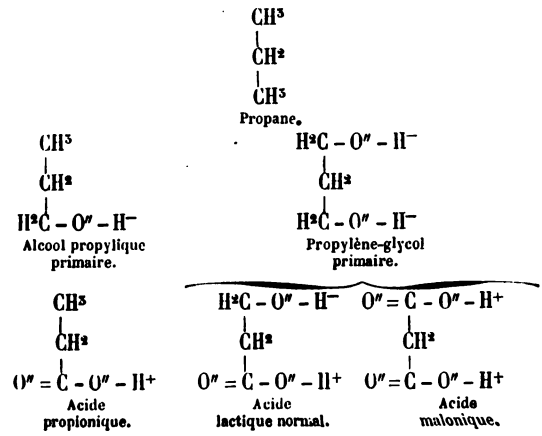
$$\begin{array}{c} H^2C - O'' - H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ H^2C - O'' - H \end{array} = C^3H^8O^2 \quad \text{Propylène-glycol.}$$

Pour que l'hydrogène typique devienne basique, il faut que, dans son voisinage le plus prochain, un second atome d'oxygène vienne se substituer à deux atomes d'hydrogène. On conçoit d'après cela, que si, dans un alcool polyatomique, la substitution se fait seulement dans le voisinage d'un hydrogène et non dans le voisinage des autres, celui-là seul devient basique dans le voisinage duquel la substitution a eu lieu. Il en résulte que, pour transformer tous les hydrogènes typiques en hydrogènes basiques il faut introduire autant d'atomes d'oxygène de substitution qu'il y a d'atomes d'oxygène d'addition.

Naturellement nous ne considérons ici que les alcools polyatomiques entièrement primaires, les seuls chez lesquels la substitution de O à H^2 soit possible.

Si l'on introduit une quantité moindre d'oxygène de substitution dans la molécule, le nombre d'hydrogènes devenus basiques, sera toujours égal au nombre d'atomes d'oxygène substitués. Ceci explique pourquoi un alcool polyatomique peut donner naissance à plusieurs acides, tous de même atomicité que lui, mais d'une basicité variable avec la quantité d'oxygène substitué qu'ils renferment.

Les formules suivantes représentent la constitution du propane, de l'alcool propylique primaire, du propyl-glycol primaire, de l'acide propionique, de l'acide lactique normal et de l'acide malonique. L'hydrogène basique y est marqué du signe + et l'hydrogène alcoolique du signe —.



On y voit que l'acide lactique doit être monobasique quoique diatomique, tandis que l'acide malonique est diatomique et bibasique.

On y voit aussi que selon que l'on enlève à l'acide lactique le groupe OH^+ ou le groupe OH^-, on donne naissance à des résidus monatomiques neutres ou acides.

$$\begin{array}{l} H^2C-O''-H^- \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ O''=C- \end{array} = C^3H^4O''\left\{\begin{array}{l} OH \\ \cdot \end{array}\right.$$

Résidu monatomique neutre de l'acide lactique.

$$\begin{array}{l} H^2C- \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ O=C-O-H^+ \end{array} = C^3H^4O''\left\{\begin{array}{l} \cdot \\ OH^+ \end{array}\right.$$

Résidu monatomique acide de l'acide lactique.

Si l'oxygène d'addition, au lieu de se fixer sur un groupe CH^3 d'un hydrocarbure vient s'ajouter à un groupe CH^2 ou CH, il se forme encore des alcools, seulement ils sont secondaires ou tertiaires, et par oxydation ils ne peuvent donner d'acide renfermant le même nombre de carbone qu'eux ; en effet, dans les groupements CH.OH et C.OH la substitution de O'' à deux atomes d'hydrogène non typique, n'est pas possible.

$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad \vert \\ CH^2 \\ \quad \vert \\ CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad \vert \\ HC-O''-H^- \\ \quad \vert \\ CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{l} H^3C \quad CH^3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad CH \\ \quad \vert \\ \quad CH^3 \end{array}$	$\begin{array}{l} H^3C \quad CH^3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad C-O''-H^- \\ \quad \vert \\ \quad CH^3 \end{array}$
Propane.	Alcool propylique secondaire.	Butane non normal.	Alcool butylique tertiaire.

L'hypothèse de M. Kekulé se vérifie dans tous les cas observés à l'exception d'un seul, celui de l'acide carbonique.

L'acide carbonique n'existe pas, mais il existe des carbonates bimétalliques ; il est donc certain que si cet acide existait, il serait bibasique. D'ailleurs, on connaît l'acide sulfo-carbonique $\left.\begin{array}{l} CS'' \\ H^2 \end{array}\right\} S^2$ qui est bibasique, ce qui revient au même. Or l'acide carbonique doit être considéré comme le premier terme de la série à laquelle appartient l'acide lactique; il semble donc qu'il devrait être seulement monobasique comme ses homologues, puisque, comme eux, il renferme un seul atome d'oxygène de substitution.

Pourtant l'anomalie de l'acide carbonique est facile à expliquer et n'infirme en rien les idées de M. Kekulé. Le méthane étant

$$CH^4 = H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^{IV}}}-H,$$

l'alcool méthylique sera :

$$H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^{IV}}}-O''-H^{-} = \left.\begin{matrix} CH^3 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

et le glycol méthylénique,

$$^{-}H-O''-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C^{IV}}}-O''-H^{-} = \left.\begin{matrix} CH^{2''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Il est bien évident que le méthyl-glycol ne contenant que deux atomes d'hydrogène non typique ne pourra pas en échanger 4 contre O^2, mais seulement 2 contre O. Représentons cette subtitution nous aurons la formule ;

$$^{+}H-O''-\overset{\overset{O''}{\|}}{C^{IV}}-O''-H^{\pm}$$

Cette formule montre que les deux hydrogènes typiques ont chacun l'atome d'oxygène de substitution dans leur voisinage et par suite sont basiques tous les deux. Le même fait ne saurait se produire avec un alcool qui renfermerait plus d'un atome de carbone, et par suite, plus de deux atomes d'hydrogène non typique. Alors, en effet, un des groupes OH se trouverait forcément séparé de l'oxygène de substitution, et par conséquent renfermerait de l'hydrogène typique non basique. Les formules suivantes rendent cette explication facile à saisir.

$$\begin{matrix} H^2C-O''-H^{-} \\ | \\ H^2C-O''-H^{-} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^{4''} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Glycol ordinaire.

$$\begin{matrix} O''=C-O''-H^{+} \\ | \\ H^2C-O''-H^{-} \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^2O'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Acide glycolique.

Le groupe OH, qui renferme l'hydrogène désigné par le signe + touche à l'atome d'oxygène substitué, tandis que le groupe OH, qui renferme l'hydrogène —, en est fort éloigné.

ALDÉHYDES.

On donne le nom d'aldéhydes à des corps qui tiennent le milieu entre les alcools primaires dont ils dérivent par élimination d'hydrogène, et les acides dont ils diffèrent par l'oxygène qu'ils contiennent en moins.

Pour bien concevoir la formation des aldéhydes, nous devons rappeler que les alcools primaires ont la propriété de perdre de l'hydrogène, auquel peut se substituer une quantité équivalente d'oxygène. Cette substitution s'accomplit en deux phases distinctes : d'abord, l'alcool se déshydrogène, puis il s'oxyde. Le produit intermédiaire déshydrogéné et non encore oxydé est une aldéhyde. On voit, d'après cela, que les alcools monatomiques qui ne peuvent échanger qu'une seule fois H^2 contre O, doivent donner naissance à une seule aldéhyde, tandis qu'aux alcools diatomiques qui peuvent subir deux fois cette substitution doivent correspondre deux aldéhydes, et, d'une manière générale, aux alcools primaires d'une atomicité égale à *n*, *n* aldéhydes.

L'oxydation d'un alcool primaire se fait toujours aux dépens de ses groupes $CH^2.OH$; mais quel est le mécanisme de cette oxydation ?

Considérons l'alcool éthylique.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ HO - CH^2 \end{array}$$

Cet alcool perd d'abord deux atomes d'hydrogène qui ne sont remplacés par rien et donne de l'aldéhyde ordinaire, c'est là un fait d'expérience ; mais cette perte pourrait avoir lieu de deux manières différentes ou bien les deux atomes d'hydrogène du groupe $HO-CH^2$ qui sont unis directement à l'atome de carbone sont enlevés tous deux, ou bien seulement un de ces atomes et celui uni au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène, c'est-à-dire l'atome *d'hydrogène* de l'oxhydryle OH sont soustraits ; l'aldéhyde dans

ces deux hypothèses serait exprimée par les formules suivantes :

$$HO-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}= \qquad\qquad O''=\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}H$$

Première hypothèse. Deuxième hypothèse.

Dans la première hypothèse, un atome d'hydrogène serait relié par l'intermédiaire de l'oxygène, et la molécule ne serait pas saturée ; dans la deuxième hypothèse la molécule serait saturée, et tous les atomes d'hydrogène seraient directement unis au carbone.

Si donc la première hypothèse était vraie, l'action du perchlorure de phosphore devrait détacher un atome d'hydrogène de l'aldéhyde ; si c'était au contraire la deuxième qui fût fondée, ce réactif devrait avoir pour résultat la substitution pure et simple de Cl^2 à O, sans qu'aucune scission se produisît au sein de la molécule.

L'expérience ayant montré que c'est de la deuxième manière que les choses se passent, la première hypothèse doit être rejetée, et la seconde reste seule probable. (*Voy.* plus loin.)

On arrive encore au même résultat lorsqu'on examine de quelle manière les aldéhydes dérivent de leurs acides respectifs.

Soit, en effet, l'acide acétique,

$$O''=\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}-OH$$

Si l'on traite ce corps par le perchlorure de phosphore, on en détache l'oxhydryle OH, et on lui substitue du chlore; on obtient ainsi le chlorure d'acétyle,

$$O''=\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}-Cl.$$

Or le chlorure d'acétyle traité par l'hydrogène naissant échange son chlore contre de l'hydrogène, et donne de l'aldéhyde (*) dont la molécule doit avoir par conséquent la forme suivante :

$$O''=\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}-H$$

(*) L'expérience n'a pas été tentée dans la série acétique, mais elle a réussi dans la série benzoïque où M. Lippmann a transformé par ce moyen le chlorure de benzoyle en essence d'amandes amères.

Enfin, guidé par des considérations sur les volumes atomiques, considérations que nous développerons à la fin de cet ouvrage, M. Kopp admet que l'oxygène de l'aldéhyle est de l'oxygène de substitution, c'est-à-dire de l'oxygène relié au carbone par ses deux centres d'attraction. Cela vient encore à l'appui de notre manière de considérer l'aldéhyde.

D'après ces vues, que M. Lieben a développées pour la première fois, l'aldéhyde doit avoir la formule de constitution.

$$O'' = \overset{\overset{CH^3}{|}}{C} - H$$

Elle contient donc le groupement $O'' = \overset{|}{C} - H$, dérivé par oxydation du groupement d'alcool primaire $HO - \overset{|}{C}H^2$, et de même que tous les alcools primaires contiennent ce groupe d'atomes, de même toutes les aldéhydes renferment le groupement

$$O'' - \overset{|}{C} - H = CHO$$

qui est *caractéristique pour la fonction d'aldéhydes.*

Les aldéhydes des alcools monatomiques le possèdent une fois, les aldéhydes des alcools diatomiques en renferment deux, celles des alcools triatomiques trois, etc. Mais nous pouvons aussi dériver par oxydation des alcools polyatomiques des composés à fonction mixte, des aldéhydes-alcools et des aldéhydes-acides.

Ainsi le glycol éthylénique nous fournira les dérivés aldéhydiques suivants :

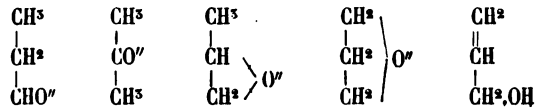
$CH^2.OH$	CHO	CHO	CHO
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CH^2.OH$	CHO	$CH^2.OH$	$CO.OH$
Glycol éthylénique.	Aldéhyde du 2me degré. (Glyoxal).	Aldéhyde du 1er degré. Aldéhyde-alcool inconnu.	Aldéhyde acide (acide glyoxylique).

Les hémi-isoglycols et hémi-pseudoglycols peuvent également fournir des aldéhydes du premier degré, engendrées par oxydation de leur groupement alcoolique primaire $CH^2.OH$, mais on ne connaît jusqu'ici qu'un corps de cette classe, dont la découverte importante est due à M. Wurtz, c'est l'aldol qui est la première aldéhyde de l'hémi-isoglycol butylénique.

D'après leur formule, on peut considérer les aldéhydes comme les anhydrides de glycols dont les deux oxhydryles seraient attachés au même atome de carbone; le groupe $O'' = \overset{|}{C} - H$ diffère, en effet, du groupement $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} > \overset{|}{C} - H$ par H^2O qu'il renferme en moins, il est son anhydride.

Nous avons déjà discuté cette manière de voir (t. II, p. 123 et 124), et nous avons montré que c'est plus qu'une hypothèse ; elle trouve de nombreux appuis dans toutes les réactions des aldéhydes, qui toutes découlent de la façon la plus naturelle de la constitution du groupement $O'' = \overset{|}{C} - H$ considéré comme anhydride de glycol.

Les aldéhydes sont isomériques avec les acétones contenant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux, les anhydrides des glycols, primaires ou non, de la même série, enfin avec les alcools non saturés de la même série. Ainsi, dans la série propylique, où le nombre d'isomères n'est pas encore trop considérable, nous avons quatre isomères de l'aldéhyde propionique.



Aldéhyde propionique.	Acétone.	Oxyde de l'hémi-isoglycol propylénique.	Oxyde du propylène-glycol primaire (inconnu.)	Alcool allylique.

Les aldéhydes qui dérivent des alcools monatomiques sont les mieux connues.

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DES ALCOOLS MONATOMIQUES.

Ces aldéhydes contiennent une seule fois le groupement CHO, et comme ce dernier diffère du groupe des alcools $CH^2.OH$ par H^2 et de celui des acides CO.OH par O, toutes les aldéhydes de cette classe renferment deux atomes d'hydrogène de moins que les alcools et un atome d'oxygène de moins que les acides auxquels elles correspondent.

Préparation. — *Premier procédé.* On prépare les aldéhydes par l'oxydation des alcools ; de l'hydrogène se sépare à l'état d'eau, et une aldéhyde prend naissance.

$$\underset{\text{Alcool butylique normal.}}{CH^3.CH^2.CH^2.CH^2OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde butyrique normale.}}{CH^3.CH^2.CH^2.CHO}$$

$$\underset{\text{Alcool butylique non normal.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde isobutyrique.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO}$$

Deuxième procédé. Les aldéhydes peuvent également se produire lorsqu'on fait agir le chlore sur un alcool étendu ; mais comme le même résultat ne se réalise pas avec les alcools absolus, et que, d'ailleurs, cette formation d'aldéhyde par le chlore est toujours accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide, on doit admettre que le chlore, dans cette circonstance, agit uniquement comme agent d'oxydation.

Troisième procédé. On peut obtenir ces corps en distillant un mélange intime de formiate de calcium, et du sel de calcium de l'acide correspondant à l'aldéhyde que l'on veut préparer.

$$\underset{\text{Valérate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Formiate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Aldéhyde valérique.}}{2C^5H^{10}O}$$

Quatrième procédé. La déshydratation d'alcools polyatomiques peut quelquefois donner naissance à des aldéhydes qui correspondent à des alcools monatomiques ; du moins on connaît plusieurs faits de ce genre. Le glycol éthylénique donne de l'aldéhyde sous l'influence de déshydratants.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHO\end{matrix}}$$

La glycérine ordinaire, distillée avec de l'anhydride phosphorique, donne naissance à de l'aldéhyde acrylique (acroléine).

$$\underset{\text{Glycérine.}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Aldéhyde acrylique.}}{\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CHO\end{matrix}}$$

Propriétés. 1° Les aldéhydes peuvent, sous les influences oxydantes les plus légères, et quelquefois même par le simple fait de

leur exposition à l'air, absorber un atome d'oxygène et se transformer en acides monatomiques.

$$2C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = 2C^5H^{10}O^2$$

Aldéhyde valérique. Oxygène. Acide valérique.

Cette propriété en fait de puissants réducteurs.

2° La potasse en fusion transforme les aldéhydes en sels de potassium des acides monatomiques correspondants, avec dégagement d'hydrogène.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Aldéhyde acétique. Potasse. Hydrogène. Acétate de potassium.

3° Chauffées avec de la chaux éteinte, les aldéhydes donnent le sel de calcium de l'acide qui leur correspond, en même temps que l'alcool dont elles dérivent. Il se fait aussi, dans ce cas, des produits secondaires mal étudiés.

$$4C^5H^{10}O + \left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}(C^5H^9O)^2\\Ca''\end{matrix}\right\}O^2 + 2C^5H^{12}O$$

Valéral. Hydrate de calcium. Valérate de calcium. Alcool amylique.

4° L'hydrogène naissant, obtenu par l'action de l'eau sur l'amalgame de sodium, se combine directement aux aldéhydes, et transforme ces corps en alcools correspondants.

$$C^4H^8O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^4H^{10}O$$

Aldéhyde butyrique normale. Hydrogène. Alcool butylique normal et primaire.

$$\begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CHO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}CH^2\\\|\\CH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}$$

Aldéhyde acrylique. Hydrogène. Alcool allylique.

L'hydrogène naissant obtenu par le zinc et l'acide sulfurique ne paraît pas s'unir aux aldéhydes.

L'alcool allylique, quoique alcool non saturé, susceptible de se combiner avec deux atomes de brome, de chlore et avec un grand nombre de radicaux monatomiques, ne fixe plus d'hydrogène et ne se convertit pas en alcool propylique, comme M. Linnemann l'avait indiqué par erreur. L'hydrogénation des aldéhydes a permis

de préparer les alcools butylique et amylique primaires et normaux.

5° Lorsqu'on fait agir le perchlorure ou le perbromure de phosphore sur une aldéhyde, une double décomposition a lieu; il se forme de l'oxychlorure ou de l'oxybromure de phosphore, en même temps qu'un composé qui représente l'aldéhyde employée dont l'oxygène a été remplacé par une quantité équivalente (2 atomes) de chlore ou de brome.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHO'' \end{array} + PCl^5 = PCl^3O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Chlorure d'éthylidène.

Les corps chlorés ou bromés, ainsi produits, représentent les hydrocarbures saturés, bichlorés ou bibromés, ce sont les bichlorures ou bibromures de radicaux non isolables, isomériques avec les dichlorures ou dibromures des carbures d'hydrogène C^nH^{2n} connus à l'état de liberté.

Dans la série éthylique, le chlorure d'éthylidène est identique avec le chlorure d'éthyle chloré. Mais déjà dans la série propylique et d'autant plus dans les séries supérieures, les chlorures alcooliques chlorés ne sont plus des corps homogènes, et il se forme plusieurs isomères dans l'action du chlore sur le chlorure de l'alcool monatomique. Ainsi dans l'action du chlore sur le chlorure de propyle, deux corps prennent naissance, l'un représente le chlorure de propylidène correspondant à un hydrocarbure C^3H^6 non isolable, et l'autre, le chlorure du propylène ordinaire.

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$$

Chlorure de propyle. — Chlorure de propylidène. — Chlorure de propylène.

6° L'acide sulfhydrique échange son soufre contre l'oxygène des aldéhydes : il se produit ainsi des aldéhydes sulfurées. Parfois, ces corps restent combinés avec un excès d'acide sulfhydrique, mais il suffit de soumettre ces composés à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique pour isoler l'aldéhyde sulfurée de l'hydrogène sulfuré qui se dégage. Ce dernier phénomène s'observe avec l'aldéhyde acétique.

$$C^2H^4O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S = C^2H^4S + H^2O$$

Aldéhyde acétique. — Hydrogène sulfuré. — Aldéhyde acétique sulfurée. — Eau.

7° Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur une aldéhyde, on donne lieu à des phénomènes de substitution. Le produit monochloré ou monobromé est identique avec le chlorure ou le bromure du radical de l'acide qui correspond à l'aldéhyde, et les produits de substitution ultérieure ne sont autres que les produits de substitution de ces mêmes chlorures ou bromures.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlore.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl}$$

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Chlore.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle chloré.}}{C^2H^2ClO.Cl}$$

M. Wurtz a montré que les produits de substitution trichlorés des aldéhydes sont isomères et non identiques avec les corps que l'on obtient par l'action du chlore sur les alcools absolus (chloral, chloramylal, etc.). L'isomérie des deux composés est exprimée par les formules suivantes :

$$\underset{\text{Chlorure de dichloracétyle.}}{\begin{matrix}CHCl^2\\|\\COCl\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Chloral (Aldéhyde trichlorée).}}{\begin{matrix}CCl^3\\|\\CHO\end{matrix}}$$

8° Les aldéhydes se combinent toutes avec les bisulfites alcalins.

$$\underset{\text{Aldéhyde acétique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHO\end{matrix}} + \underset{\text{Bisulfite de sodium.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}ONa\\H\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Hydroxéthylidène-sulfite de sodium.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH<\begin{matrix}OH\\SO^{2''}-ONa\end{matrix}\end{matrix}}$$

Les composés qui se forment ainsi sont bien cristallisés et se dissolvent dans l'eau. Cette réaction, découverte par M. Bertagnini, a rendu de grands services pour la séparation des aldéhydes d'avec les corps auxquels elles sont souvent mélangées ; de plus, sa généralité est telle que l'on peut s'en servir pour reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde. Il faut cependant ajouter qu'un grand nombre d'acétones se combinent également avec les bisulfites alcalins.

9° Elles s'unissent directement à l'ammoniaque en produisant des composés cristallins ; ceux-ci représentent une monamine du glycol, dont l'aldéhyde est l'anhydride.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + AzH^3 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} OH \\ AzH^2 \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Ammoniaque. — Aldéhydate d'ammoniaque. (Hydroxéthylidène-amine).

Traités par les acides, ces composés donnent un sel ammoniacal et régénèrent l'aldéhyde.

10° L'aniline se combine avec les aldéhydes, avec élimination d'eau, en donnant des diamines isomériques avec celles qui dérivent des glycols.

$$2C^2H^4O + 2\left(\left.\begin{array}{l} C^6H^5 \\ H \\ H \end{array}\right\}Az\right) = \left.\begin{array}{l} C^2H^{4''} \\ C^2H^{4''} \\ (C^6H^5)^2 \end{array}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O\right)$$

Aldéhyde acétique. — Aniline. (phénylamine.) — Diéthylidène-diamine diphénylique. — Eau.

L'éthylidène-diamine diphénylique est isomérique avec l'éthylène-diamine diphénylique.

La réaction de l'aniline sur les aldéhydes est si générale, suivant M. Schiff, qu'elle peut, tout aussi bien que l'action du bisulfite de sodium, servir à reconnaître si un corps remplit ou non la fonction d'aldéhyde.

11° Les métaux alcalins se dissolvent dans les aldéhydes, en dégageant une quantité d'hydrogène équivalente à celle du métal dissous.

$$2C^2H^4O + \left.\begin{array}{l} K \\ K \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} + 2C^2H^3KO$$

Aldéhyde. — Potassium. — Hydrogène. — Aldéhyde potassée (acétylure de potassium).

12° L'action simultanée de l'eau, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur une aldéhyde, donne lieu à la formation d'un acide amidique d'une série supérieure, et à la formation simultanée de l'acide monobasique et diatomique correspondant.

$$C^2H^4O + CAzH + H^2O = C^3H^7AzO^2$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Alanine (acide lactamidique).

$$C^2H^4O + CAzH + 2H^2O + HCl = C^3H^6O^3 + AzH^4Cl$$

Aldéhyde acétique. — Acide cyanhydrique. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide lactique de fermentation. — Chlorure d'ammonium.

13° *Comme les* autres anhydrides de glycols, les aldéhydes sont

susceptibles de s'unir avec un grand nombre d'autres corps, avec les anhydrides acides, les chlorures acides, etc., et donnent ainsi des éthers dérivés du glycol instable qui leur correspond.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{l} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Anhydride acétique. — Diacétate de l'éthylidène-glycol.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{l} C^2H^3O \\ \quad Cl \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^3O \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde propionique. — Chlorure d'acétyle. — Chloro-acétine propylidénique.

Ces composés sont isomériques avec les éthers correspondants des glycols de la même série, qui peuvent être isolés.

14° L'acide chlorhydrique agit d'une manière analogue, mais la chlorhydrine, qui se forme en premier lieu, se condense avec perte d'eau et donne la dichlorhydine d'un glycol condensé.

$$\begin{array}{l} C^2H^{4''} \left\{\begin{array}{l} Cl \\ O'' \\ Cl \end{array}\right. \\ C^2H^{4''} \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH \left\{\begin{array}{l} Cl \\ O'' \\ Cl \end{array}\right. \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Dichlorhydrine de l'alcool diéthylidénique.

15° Lorsqu'on dissout les aldéhydes dans l'alcool absolu et qu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange, celui-ci s'échauffe, et il se produit un composé qui représente une combinaison directe d'aldéhyde et de chlorure d'éthyle.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} + \left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ \quad H \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\} = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{array}{l} Cl \\ OC^2H^5 \end{array} \end{array}$$

Aldéhyde acétique. — Alcool. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Chloro-éthyline du glycol éthylidénique.

Les chloro-éthylines réagissent sur l'éthylate de sodium, et le groupe OC^2H^5 se substitue à leur chlore. Il en résulte des diéthylines ou éthers diéthyliques de l'éthylidène-glycol.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{matrix} Cl \\ OC^2H^5 \end{matrix} \end{array} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH < \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \end{array}$$

Chloro-éthyline éthylidénique. — Éthylate de sodium. — Chlorure de sodium. — Diéthyline éthylidénique. (Acétal).

L'acétal et les corps analogues se forment, mais difficilement, par l'action de l'éthylate de sodium sur le chlorure d'éthylidène ou sur les corps de même nature.

16° Soumises à l'influence d'une solution de potasse, les aldéhydes se résinifient.

17° Lorsqu'on abandonne les aldéhydes avec de l'acide chlorhydrique, elles subissent une condensation moléculaire très-intéressante; elles doublent leur molécule et donnent des composés appartenant à une fonction mixte qui représentent des aldéhydes-alcools. Cette réaction n'a été observée qu'avec l'aldéhyde acétique, mais il est probable qu'on pourra la généraliser; nous la devons aux beaux travaux de M. Wurtz.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ O'' = CH \\ \\ CH^3 \\ | \\ O'' = C - H \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ HO.CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ O'' = C - H \end{array}$$

Deux molécules d'aldéhyde acétique. — Aldol, à la fois aldéhyde et alcool secondaire.

Le mécanisme de cette condensation est simple, l'oxygène d'une molécule d'aldéhyde arrache un atome d'hydrogène du groupe CH^3 d'une seconde molécule d'aldéhyde acétique pour former un oxhydryle OH, et les deux molécules d'aldéhydes se soudent par les deux atomes de carbone qui sont maintenant incomplétement saturés.

18° Les aldéhydes parfaitement pures se conservent bien; seulement, dès qu'on les mélange avec une très-petite quantité de certaines substances (acide sulfurique, chlorhydrique, chlorure de carbonyle, chlorure de zinc, etc.), elles donnent des produits de polymérisation, mais d'un tout autre ordre que les composés dont nous venons de parler; tandis que ces derniers font partie d'une série toute différente de celle de l'aldéhyde, ces produits de polymérisation régénèrent facilement l'aldéhyde dont ils dérivent. Ils sont comparables au dioxyéthylène et aux anhydrides des *glycols condensés*.

$$3(CH^2O) = C^3H^6O^3$$
3 mol. d'aldéhyde formique. — Trioxyméthylène.

$$3(C^2H^4O) = C^6H^{12}O^3$$
3 mol. d'aldéhyde acétique. — Paraldéhyde.

$$n(C^2H^4O) = C^{2n}H^{4n}O^n$$
n mol. d'aldéhyde acétique. — Métaldéhyde.

Lorsqu'on essaye de distiller ces produits, ils régénèrent partiellement l'aldéhyde qui leur a donné naissance; de même leurs densités de vapeur ne sont pas multiples de celles des aldéhydes, mais coïncident avec elles.

19° Le composé que Harnitz-Harnitzky a prétendu avoir obtenu dans l'action du chlorure de carbonyle sur l'aldéhyde et qu'il avait décrit sous le nom de *chloracétène* n'existe pas, comme MM. Kekulé et Zincke l'ont montré par des expériences concluantes.

Énumération des aldéhydes de ce groupe connues. — On connaît :

Aldéhydes normales.

1° *Dans la série* $C^nH^{2n}O$:

	Points d'ébullition.
Aldéhyde formique $CH^2O = H - CHO$	»
Aldéhyde acétique $C^2H^4O = CH^3 - CHO$	+ 21°
Aldéhyde propionique $C^3H^6O = CH^3 - CH^2 - CHO$	+ 46°
Aldéhyde butylique $C^4H^8O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CHO$	+ 74°
Aldéhyde valérique normale $C^5H^{10}O = CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CHO$	+ 102°

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-2}O$:

Aldéhyde acrylique (acroléine) $C^3H^4O = CH^2 = CH - CHO$	53
Aldéhyde crotonique $C^4H^6O = CH^3 - CH = CH - CHO$	103
Aldéhyde $C^{10}H^{18}O$ (Bivaléraldane de M. Riban)	190°

Gerhardt admettait dans l'essence de camomille romaine l'existence d'une aldéhyde C^5H^8O, mais, d'après des recherches récentes, cette essence ne renferme que les éthers angéliques et valériques de butyle et d'amyle (Demarçay).

ALDÉHYDES NON NORMALES.

Points d'ébullition.

Elles appartiennent toutes à la série $C^nH^{2n}O$:

Aldéhyde isobutyrique $C^4H^8O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CHO$ . . . . . 62°

Aldéhyde valérique $C^5H^{10}O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CHO$ . . . . 94°

Aldéhyde caproïque $C^6H^{12}O = C^5H^{11} - CHO$ . . . . . 122°

Aldéhyde œnanthylique $C^7H^{14}O = C^6H^{13} - CHO$ . . . . . 152°

L'essence de rue $C^{10}H^{20}O$ ou peut-être $C^{11}H^{22}O$ pourrait bien être une aldéhyde, mais elle ne fait pas la double décomposition avec l'aniline.

ALDÉHYDES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES.

Nous avons vu que les glycols primaires peuvent donner théoriquement par oxydation une aldéhyde du premier degré, jouissant des fonctions mixtes d'une aldéhyde-alcool, une aldéhyde du deuxième degré, étant deux fois aldéhyde, et enfin une aldéhyde-acide, qui à son tour, peut encore être oxydée et convertie en acide diatomique et bibasique de la même série.

L'aldéhyde du premier degré, au lieu de s'oxyder par son côté alcoolique $CH^2.OH$ pourrait aussi fixer simplement un atome d'oxygène sur son côté aldéhydique CHO, et l'acide diatomique et monobasique de la même série prendra naissance. Les formules suivantes exprimeront mieux notre pensée :

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$
|	|	|
$CH^2.OH$	CHO	CO.OH
Glycol éthylénique.	Aldéhyde du 1er degré. (Aldéhyde alcool.) Inconnu.	Acide-alcool. (Acide glycolique).

$CH^2.OH$	CHO	CHO	CO.OH
|	|	|	|
CHO	CHO	CO.OH	CO.OH
Aldéhyde du 1er degré.	Aldéhyde du 2me degré. (Glyoxal.)	1er produit d'oxydation de la dialdéhyde. (Acide glyoxylique.)	2me produit d'oxydation. (Acide oxalique).

L'oxydation des hémi-isoglycols ne pourra théoriquement fournir

qu'une aldéhyde du premier degré et l'oxydation de leur groupe CH.OH engendrera une aldéhyde-acétone. Aux hémi-pseudoglycols ne correspondra qu'une aldéhyde du premier degré, et l'oxydation de leur groupe C.OH produira une scission de la molécule.

Les isoglycols donneront théoriquement une acétone du premier degré et une du deuxième degré, et enfin les pseudoglycols se dédoubleront par l'oxydation immédiatement en molécules plus simples.

En fait, tous ces composés prévus par la théorie sont loin d'être connus, mais il n'est pas douteux qu'on parviendra un jour à les préparer tous.

Aldéhydes du premier degré dérivées des glycols. — On ne connaît que deux corps de cette classe, ce sont l'aldol ou aldéhyde β-oxybutyrique $C^4H^8O^2$ dont la découverte intéressante est due à M. Wurtz et le furfurol ou aldéhyde pyromucique $C^5H^4O^2$. Le premier prend naissance, comme nous avons déjà vu, lorsqu'on abandonne de l'aldéhyde acétique avec de l'acide chlorhydrique légèrement étendu d'eau. Le mélange brunit et contient alors l'aldol qu'on isole en saturant le liquide par du carbonate de sodium et agitant la liqueur filtrée avec de l'éther; celui-ci dissout l'aldol et le laisse comme résidu lorsqu'on le soumet à la distillation.

L'aldol se forme par condensation pure et simple de l'aldéhyde et le mécanisme de cette condensation peut être exprimé par les formules suivantes :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHO \\ \\ CH^3 \\ | \\ CHO \end{array} \quad = \quad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CHO \end{array}$$

Deux molécules d'aldéhyde. — Aldol. (Aldéhyde-alcool).

Le furfurol se produit, par suite d'une réaction fort compliquée, lorsqu'on distille le son, la sciure de bois, etc., avec de l'acide sulfurique étendu, ou avec une solution de chlorure de zinc.

Ces deux aldéhydes peuvent fixer de l'oxygène lorsqu'on les traite par l'oxyde d'argent, et donner naissance à des acides diatomiques et monobasiques.

$$\underset{\text{Aldol.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide β-oxybutyrique.}}{C^4H^8O^3}$$

$$\underset{\text{Furfurol.}}{C^5H^4O^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide pyromucique.}}{C^5H^4O^3}$$

L'aldol fixe directement l'hydrogène naissant développé par l'amalgame de sodium et l'eau et se convertit en hémi-isoglycol butylénique (t. II, p. 126).

$$\underset{\text{Aldol.}}{C^4H^8O^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Butylène-glycol.}}{C^4H^{10}O^2}$$

L'aldol distille sans altération dans le vide vers 90 — 95°, mais lorsqu'on essaye de le distiller à la pression ordinaire il se dédouble en aldéhyde crotonique et en eau.

$$\underset{\text{Aldol.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH.OH\\|\\CH^2\\|\\CHO\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde crotonique.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\\\|\\CH\\|\\CHO\end{matrix}}$$

L'aldol, comme l'aldéhyde ordinaire, se combine avec l'ammoniaque et donne le composé $C^4H^8O^2.AzH^3$.

Le furfurol se comporte d'une manière différente; trois molécules de ce corps s'unissent à deux molécules d'ammoniaque en éliminant $3H^2O$.

$$\underset{\text{Furfurol.}}{3C^5H^4O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Furfuramide.}}{C^{15}H^{12}Az^2O^3}$$

La furfuramide peut se convertir en un alcali isomérique, la furfurine, lorsqu'on la soumet à l'action d'une solution alcaline.

Aldéhyde du deuxième degré dérivées des glycols. — On n'en connaît que deux, le glyoxal ou dialdéhyde oxalique $C^2H^2O^2$ correspondant au glycol ordinaire et la dialdéhyde succinique $C^4H^6O^2$ correspondant au butylène-glycol normal et primaire.

Le glyoxal se forme à côté d'une foule d'autres produits lorsqu'on oxyde l'alcool lentement par l'acide nitrique.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^3} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Glyoxal.}}{\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix}}$$

L'aldéhyde succinique a été obtenu tout récemment dans la réduction du chlorure de succinyle par l'hydrogène naissant.

$$C^2H^{4''}\left<\begin{matrix}CO.Cl\\CO.Cl\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^2H^{4''}\left<\begin{matrix}CO.H\\CO.H\end{matrix}\right.$$

Chlorure de succinyle. — Hydrogène. — Acide chlorhydrique. — Aldéhyde succinique

Ces aldéhydes peuvent fixer O^2 en fournissant un acide diatomique et bibasique.

$$C^2H^{4''}\left<\begin{matrix}CO.H\\CO.H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Aldéhyde succinique. — Oxygène. — Acide succinique.

Chauffées avec une base puissante, la chaux ou la baryte par exemple, ces aldéhydes s'assimilent les éléments de l'eau et donnent l'acide diatomique et monobasique de la même série.

$$\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Glyoxal. — Eau. — Acide glycolique.

$$C^2H^{4''}\left<\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^{4''}\left<\begin{matrix}CH^2.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Aldéhyde succinique. — Eau. — Acide oxybutyrique normal.

Le glyoxal peut se combiner avec l'ammoniaque avec élimination d'eau, il se produit, dans ce cas, une amine tertiaire.

$$3C^2H^2O^2 + 4AzH^3 = 6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^2H^{2iv}\\C^2H^{2iv}\\C^2H^{2iv}\end{matrix}\right\}Az^4$$

Glyoxal. — Ammoniaque. — Eau. — Glycosine.

Abandonné pendant quelque temps avec de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique, le glyoxal donne de l'acide tartrique (Voy. II p. 332).

ACÉTONES.

Les acétones dérivent, par oxydation, des alcools secondaires; le groupe CH.OH, caractéristique pour ces alcools, perdant H^2 par oxydation, devient $\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ et l'on peut dire que ce groupement $\overset{|}{\underset{|}{CO}}$ caractérise les acétones; il y est combiné avec deux radicaux alcooliques identiques ou différents. Ainsi les formules suivantes représenteront la constitution de quelques acétones.

$CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$	$CO < \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}$	$CO < \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$	$CO < \begin{matrix} CH^3 \\ C^4H^9 \end{matrix}$
Diméthylacétone. (Acétone ordinaire).	Méthyléthyl-acétone.	Diéthylacétone.	Méthyl-butylacétone.

Pendant longtemps on a envisagé les acétones comme formés par l'union d'un radical acide avec un radical alcoolique et l'on a formé les noms des acétones d'après cette manière de voir ; ainsi les acétones, dont nous venons de donner les formules, ont été désignées par les noms : méthyl-acétyle, éthyl-acétyle, éthyl-propionyle butyl-acétyle.

Cette manière d'exprimer la constitution des acétones conduit aux mêmes formules rationnelles, car les radicaux acides ne sont autre chose que des combinaisons du groupe CO″ avec un seul radical alcoolique ; donc, au fond, ces deux théories se confondent, seulement la seconde présente l'inconvénient de fournir deux noms différents pour un seul composé. En effet, la deuxième acétone inscrite plus haut peut être considérée, dans cette théorie, comme formée par l'union de l'éthyle C^2H^5 avec le radical acétyle $CO—CH^3$; mais on peut aussi l'envisager comme résultant de la combinaison du méthyle CH^3 avec le radical propionyle $CO—C^2H^5$, de là pour la méthyléthylacétone les deux noms éthyl-acétyle et méthyl-propionyle ; de même l'acétone représentée par la quatrième formule, aura dans cette théorie deux noms : butyl-acétyle et méthyl-valéryle. Quant les deux radicaux alcooliques unis à CO sont identiques il ne peut y avoir d'incertitude sur la nomenclature, un seul nom étant seulement possible ; si les radicaux alcooliques sont différents, dans le cas des *acétones mixtes*, comme l'on dit, chaque acétone pourra avoir deux noms différents. A cause de cette incertitude nous préférons les premiers noms, formés par le mot acétone qu'on fait précéder par les deux radicaux alcooliques qui s'y sont unis à CO. Les acétones dérivées des alcools secondaires monatomiques sont seules bien étudiées.

Préparation. — *Premier procédé.* On obtient ces acétones dans l'oxydation ménagée des alcools secondaires (Friedel).

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH.OH + O = H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CO$$

Alcool isopropylique. Oxygène. Eau. Acétone ordinaire.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > CH.OH + O = H^2O + \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} > CO$$

Alcool iso-amylique. Oxygène. Eau. Méthylpropylacétone.

Deuxième procédé. On prépare ces corps par la distillation sèche des sels de calcium des acides monatomiques, ou par la distillation d'un mélange intime de deux sels de calcium.

$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.O \\ CO.O \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\Big\}Ca''} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CO\Big\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\}Ca''} + \underset{\text{Acétone ordinaire.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.O \\ CO.O \\ | \\ CH^3 \end{matrix}\Big\}Ca''} + \underset{\text{Propionate de calcium.}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CO.O \\ CO.O \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}Ca''} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{2\left(CO\Big\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\}Ca''\right)} + \underset{\text{Méthyléthylacétone.}}{2\left[\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ C^2H^5 \end{matrix}\right]}$$

Troisième procédé. On obtient encore les acétones, suivant MM. Freund et Pébal, en faisant agir les composés organo-métalliques du zinc sur les chlorures des radicaux acides.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{2\left(\begin{matrix} CH^3 \\ Cl \end{matrix}>CO\right)} + \underset{\text{Zinc méthyle.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\Big\}Zn''} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{Zn''\Big\}\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}} + \underset{\text{Acétone ordinaire.}}{2\left(\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}>CO\right)}$$

$$\underset{\text{Chlorure de butyryle}}{2\left(\begin{matrix} C^3H^7 \\ Cl \end{matrix}>CO\right)} + \underset{\text{Zinc-éthyle.}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}Zn''} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{Zn''\Big\}\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}} + \underset{\text{Ethylpropylacétone.}}{2\left(\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^2H^5 \end{matrix}>CO\right)}$$

On peut arriver à la même éthylpropylacétone en faisant agir le zinc-propyle sur le chlorure de propionyle ; on a démontré que les substances préparées par ces deux méthodes différentes sont identiques.

$$\underset{\text{Chlorure de propionyle.}}{2\left(\begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \end{matrix}>CO\right)} + \underset{\text{Zinc-propyle.}}{\begin{matrix} C^3H^7 \\ C^3H^7 \end{matrix}\Big\}Zn''} = \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{Zn''\Big\}\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}} + \underset{\text{Ethylpropylacétone.}}{2\left(\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix}>CO\right)}$$

Quatrième procédé. Les acétones se forment aussi par fixation de l'oxyde de carbone sur les composés organo-métalliques du potassium ou du sodium (Wanklyn)

$$\underset{\text{Sodiuméthyle.}}{2\left(\begin{matrix} C^2H^5 \\ Na \end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} = \underset{\text{Sodium.}}{\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Diéthylacétone.}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\}CO}$$

Propriétés. — De toutes les acétones, la diméthyl-acétone ou acétone proprement dite est seule bien étudiée.

1° Les agents oxydants, acide nitrique, l'acide chromique ne produisent pas de fixation d'oxygène, caractère qui différencie nettement ces corps des aldéhydes, mais la molécule se dédouble et deux acides monatomiques de la série grasse prennent naissance.

Dans cette oxydation le groupe CO reste toujours uni au groupe alcoolique le moins riche en carbone, et l'autre radical alcoolique, en s'oxydant aussi donne l'acide correspondant; cette loi a été établie par M. Popoff.

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CO + O^3 = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix} + CH^2O^2$$

Acétone ordinaire. — Oxygène. — Acide acétique. — Acide formique.

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^3H^7\end{matrix}\!\!>\!CO + O^3 = \begin{matrix}C^2H^5\\|\\CO.OH\end{matrix} + C^3H^6O^2$$

Éthyl propyl-acétone. — Oxygène. — Acide propionique. — Acide propionique.

$$\begin{matrix}CH^3\\C^5H^{11}\end{matrix}\!\!>\!CO + O^3 = \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix} + C^5H^{10}O^2$$

Méthyl-amyl-acétone. — Oxygène. — Acide acétique. — Acide valérique.

2° L'hydrogène naissant se fixe directement sur les acétones et les convertit en alcools secondaires (Friedel).

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CO + H^2 = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$$

Acétone. — Hydrogène. — Alcool isopropylique.

En même temps que l'acétone fixe de l'hydrogène, une seconde portion de ce corps se double, en s'hydrogénant aussi, et se transforme en un composé qui fonctionne comme un alcool diatomique tertiaire, la pinakone (*voy.* t. II, p. 135).

$$2(C^3H^6O) + H^2 = C^6H^{14}O^2$$

Acétone. — Hydrogène. — Pinakone.

3° Les acétones qui contiennent un groupe méthylique s'unissent facilement au bisulfite de sodium en donnant des composés cristallisables et solubles dans l'eau.

$$C^3H^6O + SO''\left\{\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}\right. = SO''\left\{\begin{matrix}C^3H^5O\\ONa\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Acétone. — Bisulfite de sodium. — Bisulfite renfermant les éléments de l'acétone. — Eau.

Ces composés, traités par les alcalis ou carbonates alcalins, donnent un sulfite neutre et l'acétone devient libre.

$$\underset{\substack{\text{Bisulfite}\\\text{renfermant les éléments}\\\text{de l'acétone.}}}{SO''\left\{\begin{matrix}C^3H^5O\\ONa\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Soude.}}{\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\substack{\text{Sulfite neutre}\\\text{de sodium.}}}{SO''\left\{\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O}$$

Les acétones qui ne contiennent pas le groupe méthyle ne se combinent pas, du moins pas facilement, avec les bisulfites.

4° Sous l'influence simultanée de l'acide cyanhydrique, de l'eau et de l'acide chlorhydrique, l'acétone se transforme en acide acétonique (oxy-isobutyrique, t. II, p. 288).

$$\underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{cyanhydrique.}}}{CAzH} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{chlorhydrique.}}}{HCl} = \underset{\substack{\text{Acide}\\\text{acétonique.}}}{C^4H^8O^3} + \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{d'ammonium.}}}{AzH^4Cl}$$

5° Chauffée à 100° avec de l'ammoniaque, l'acétone se combine avec ce corps avec élimination d'eau, et il se produit une base, l'acétonine.

$$\underset{\text{Acétone.}}{3C^3H^6O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Acétonine.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^{6''}\\C^3H^{6''}\\C^3H^{6''}\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O}$$

6° L'aniline ne se combine point à l'acétone, propriété qui différencie ce corps des aldéhydes.

7° Les agents de déshydratation font perdre à l'acétone une molécule d'eau. Il devrait se produire, par conséquent, le carbure d'hydrogène C^3H^4, mais, en réalité, il se produit un polymère de cet hydrocarbure, le mésitylène $C^9H^{12} = 3(C^3H^4)$ qui appartient à la série aromatique.

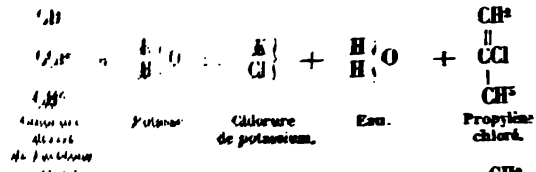
8° Le chlore et le brome donnent, avec l'acétone, des produits de substitution.

9° Le perchlorure de phosphore cède deux atomes de chlore à l'acétone en échange de son atome d'oxygène. Il se produit ainsi un corps chloré qui répond à la formule $C^3H^6Cl^2$ (Friedel).

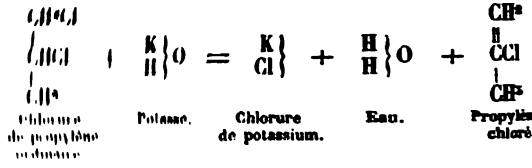
$$\underset{\text{Acétone.}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CO} + \underset{\substack{\text{Perchlorure}\\\text{de phosphore.}}}{PCl^5} = \underset{\substack{\text{Oxychlorure}\\\text{de phosphore.}}}{PCl^3O} + \underset{\substack{\text{Chlorure dérivé}\\\text{de l'acétone.}}}{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CCl^2}$$

Ce chlorure correspond au propylène non isolable que nous avons désigné par le chiffre IV (t. II, p. 56) ; il bout à 70°, tandis que son

[illegible] chlorure de propylène II, passe à 96°; traité par une [illegible] alcoolique de potasse, il donne naissance à du propylène [illegible] avec celui dérivé du chlorure de propylène ordinaire (II).



Chlorure dérivé de l'acétone — Potasse — Chlorure de potassium. — Eau. — Propylène chloré.



Chlorure de propylène ordinaire — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Propylène chloré.

Le propylène chloré chauffé avec de la potasse alcoolique, en vase clos perd les éléments de l'acide chlorhydrique et donne de l'allylène.

[illegible] — Eau. — Allylène.

[illegible] de l'acide chlorhy- [illegible] solution pendant [illegible] pendant les éléments de [illegible]

[illegible]

[illegible] — Or [illegible] font partie

Points d'ébullition

[illegible] 56

[illegible] 81

Points d'ébullition.

Méthyl-propyl-acétone $C^5H^{10}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$ . . . 101°

Méthyl-isopropyl-acétone $C^5H^{10}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH(CH^3)^2 \end{matrix}$ . . . . . 93°

Diéthyl-acétone (syn. propione) $C^5H^{10}O = CO < \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$ . . . . 102°

Méthyl-butyl-acétone $C^6H^{12}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$ 127°

Méthyl-isobutyl-acétone $C^6H^{12}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH(CH^3)^2 \end{matrix}$ . . . 114°

Éthyl-propyl-acétone $C^6H^{12}O = CO < \begin{matrix} CH^2 - CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$ . . . 123°

Méthyl-amyl-acétone $C^7H^{14}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2 \end{matrix}$ . . . 144°

Méthyl-isoamyl-acétone $C^7H^{14}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH(C^2H^5)^2 \end{matrix}$ . . . . . 138°

Dipropyl-acét. (syn. butyrone) $C^8H^{16}O = CO < \begin{matrix} CH^2 - CH^2 - CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$ 144°

Méthylhexyl-acétone $C^8H^{16}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^{13} \end{matrix}$ . . . . . 171°

Di-isobutyl-acétone (syn. valérone) $CO < \begin{matrix} CH^2.CH(CH^3)^2 \\ CH^2.CH(CH^3)^2 \end{matrix}$ . . 165°

Diamyl-acétone (syn. caprone) $C^{11}H^{22}O = CO < \begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix}$ . . . 165°

Dioctyl-acétone (syn. pélargone) $C^{17}H^{34}O = CO < \begin{matrix} C^8H^{17} \\ C^8H^{17} \end{matrix}$

Points de fusion.

Dinonyl-acétone $C^{19}H^{38}O = CO < \begin{matrix} C^9H^{19} \\ C^9H^{19} \end{matrix}$ . . . . . 58°

Diundécyl-acétone (syn. laurone) $C^{23}H^{46}O = CO < \begin{matrix} C^{11}H^{23} \\ C^{11}H^{23} \end{matrix}$ . . 66°

Dipentadécyl-acétone (syn. palmitone $C^{31}H^{62}O = CO < \begin{matrix} C^{15}H^{31} \\ C^{15}H^{31} \end{matrix}$. 84°

Dihepta-décyl-acétone (syn. stéarone) $C^{35}H^{70}O = CO < \begin{matrix} C^{17}H^{35} \\ C^{17}H^{35} \end{matrix}$. 88°

On ne connaît pas encore d'acétones dérivées d'alcools dont l'atomicité soit supérieure à un.

Appendice aux aldéhydes et acétones.

Acides aldéhydiques. Les aldéhydes du deuxième degré correspondant aux glycols primaires se convertissent par oxydation en

isomère, le chlorure de propylène II, passe à 96°; traité par une solution alcoclique de potasse, il donne naissance à du propylène chloré, identique avec celui dérivé du chlorure de propylène ordinaire (II).

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{c} K \\ Cl \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Chlorure dérivé de l'acétone. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Propylène chloré.

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{c} K \\ Cl \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Chlorure de propylène ordinaire. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Propylène chloré.

Le propylène chloré chauffé avec de la potasse alcoolique, en vase clos perd les éléments de l'acide chlorhydrique et donne de l'allylène.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH^3 \end{array} + \left.\begin{array}{c} K \\ H \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{c} K \\ Cl \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{c} H \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{c} CH \\ \|\| \\ C \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Propylène chloré. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Eau. — Allylène.

10° Lorsqu'on fait passer jusqu'à saturation de l'acide chlorhydrique dans de l'acétone, et qu'on abandonne la solution pendant quelque temps, l'acétone se polymérise en perdant les éléments de l'eau, et se convertit en oxyde de mésityle.

$$\underset{\text{Acétone.}}{2C^3H^6O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxyde de mésityle.}}{C^6H^{10}O}$$

Énumération des acétones actuellement connues. — On ne connaît pas encore d'acétones non saturées, toutes font partie de la série $C^nH^{2n}O$.

	Points d'ébullition.
Diméthyl-acétone (acétone ordinaine) $C^3H^6O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$.	56°
Méthyl-éthyl-acétone $C^4H^8O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}$.	81°

	Points d'ébullition.
Méthyl-propyl-acétone $C^5H^{10}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$	101°
Méthyl-isopropyl-acétone $C^5H^{10}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH(CH^3)^2 \end{matrix}$	93°
Diéthyl-acétone (syn. propione) $C^5H^{10}O = CO < \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$	102°
Méthyl-butyl-acétone $C^6H^{12}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$	127°
Méthyl-isobutyl-acétone $C^6H^{12}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 - CH(CH^3)^2 \end{matrix}$	114°
Éthyl-propyl-acétone $C^6H^{12}O = CO < \begin{matrix} CH^2 - CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$	123°
Méthyl-amyl-acétone $C^7H^{14}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2 \end{matrix}$	144°
Méthyl-isoamyl-acétone $C^7H^{14}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ CH(C^2H^5)^2 \end{matrix}$	138°
Dipropyl-acét. (syn. butyrone) $C^8H^{16}O = CO < \begin{matrix} CH^2 - CH^2 - CH^3 \\ CH^2 - CH^2 - CH^3 \end{matrix}$	144°
Méthylhexyl-acétone $C^8H^{16}O = CO < \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^{13} \end{matrix}$	171°
Di-isobutyl-acétone (syn. valérone) $CO < \begin{matrix} CH^2.CH(CH^3)^2 \\ CH^2.CH(CH^3)^2 \end{matrix}$	165°
Diamyl-acétone (syn. caprone) $C^{11}H^{22}O = CO < \begin{matrix} C^5H^{11} \\ C^5H^{11} \end{matrix}$	165°
Dioctyl-acétone (syn. pélargone) $C^{17}H^{34}O = CO < \begin{matrix} C^8H^{17} \\ C^8H^{17} \end{matrix}$	
	Points de fusion.
Dinonyl-acétone $C^{19}H^{38}O = CO < \begin{matrix} C^9H^{19} \\ C^9H^{19} \end{matrix}$	58°
Diundécyl-acétone (syn. laurone) $C^{25}H^{46}O = CO < \begin{matrix} C^{11}H^{23} \\ C^{11}H^{23} \end{matrix}$	66°
Dipentadécyl-acétone (syn. palmitone $C^{31}H^{62}O = CO < \begin{matrix} C^{15}H^{31} \\ C^{15}H^{31} \end{matrix}$	84°
Dihepta-décyl-acétone (syn. stéarone) $C^{35}H^{70}O = CO < \begin{matrix} C^{17}H^{35} \\ C^{17}H^{35} \end{matrix}$	88°

On ne connaît pas encore d'acétones dérivées d'alcools dont l'atomicité soit supérieure à un.

Appendice aux aldéhydes et acétones.

Acides aldéhydiques. Les aldéhydes du deuxième degré correspondant aux *glycols* primaires se convertissent par oxydation en

acides diatomiques et bibasiques ; mais si l'oxydation est ménagée, elles ne s'oxydent que par un de leurs groupes aldéhydiques CHO et donnent alors des composés moitié aldéhydes et moitié acides qu'on a désignés sous le nom d'acides aldéhydiques.

On n'en connaît qu'un, l'acide glyoxylique $C^2H^2O^3 = \begin{matrix} CHO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, qui se forme lorsqu'on traite l'acide acétique bichloré ou bibromé par l'oxyde d'argent (t. II, p. 252).

$$\underset{\text{Acide bibromacétique.}}{\begin{matrix} CHBr^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2O} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{2AgBr} + \underset{\text{Acide glyoxylique.}}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Ce même acide prend naissance dans la réduction incomplète de l'acide oxalique sous l'influence de l'hydrogène naissant :

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide glyoxylique.}}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

On l'obtient aussi à côté d'autres produits dans l'oxydation de l'alcool par l'acide nitrique ; le glycol éthylénique et le glyoxal le donnent pareillement, lorsqu'on les oxyde avec ménagement.

C'est un acide monobasique, qui donne avec les métaux des sels bien définis. Il réduit le nitrate d'argent avec production de miroir. Les oxydants le convertissent en acide oxalique ; l'hydrogène naissant le change en acide glycolique.

$$\underset{\text{Acide glyoxylique.}}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Lorsqu'on chauffe cet acide avec de l'eau, ou mieux avec une base, telle que les hydrates de calcium et de baryum, il fournit les acides glycolique et oxalique.

$$\underset{\text{Acide glyoxylique.}}{2\left[\begin{matrix} CHO \\ | \\ CO.OH \end{matrix}\right]} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide glycolique.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Cette réaction est tout à fait analogue à la transformation des

aldéhydes dérivées des alcools monatomiques en acides et en alcools correspondants, sous l'influence de l'hydrate de calcium t. II, p. 373, n° 3).

On ne connaît pas encore avec certitude des acides aldéhydiques dérivés d'alcools dont l'atomicité soit supérieure à deux.

Acides acétoniques. — Ces corps, comme leurs noms l'indiquent, sont en même temps acides et acétones, contiennent par conséquent le groupe CO.OH et le groupement CO. Ils dérivent des hémi-isoglycols, par soustraction de H^4 et addition de O.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + O^3 = 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Hémi-isoglycol propylénique. — Oxygène. — Eau. — Acide pyruvique.

Il existe également des acides acétoniques dérivés de la glycérine; cet alcool triatomique, renfermant 3 groupes alcooliques dont deux primaires et un secondaire, peut donner théoriquement des produits d'oxydation très-variés, suivant que l'effort de l'oxygène se porte sur l'un ou l'autre ou sur plusieurs des groupes alcooliques. Les deux acides acétoniques que la théorie nous permet de prévoir sont connus.

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Acide carbacétoxylique. — Acide mésoxalique. — Glycérine.

Parmi les autres acides acétoniques qu'on a préparés nous citerons encore une série d'acides qui ne sont pas connus à l'état libre, mais seulement à l'état d'éther éthyliques et méthyliques, et qui prennent naissance dans l'action des chlorures acides sur le sodacétate d'éthyle ou de méthyle.

$$\begin{array}{l} Na \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.Cl \end{array} = \begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\Big\} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Sodacétate d'éthyle. — Chlorure d'acétyle. — Chlorure de sodium. — Acétone-carbonate d'éthyle.

Lorsqu'on essaye de saponifier ces composés au moyen de l'hydrate de baryum, pour en retirer l'acide, ils se scindent en alcool, anhydride carbonique et fournissent une acétone, de là les noms qu'on a donnés à ces corps.

$$\begin{array}{l} CH^2(CH^3) \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\} O = CO^2 + \left.\begin{array}{l} C^2H^5 \\ H \end{array}\right\} O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Acétone-carbonate d'éthyle méthylé. — Eau. — Anhydride carbonique. — Alcool. — Acétone méthylée ou éthyl-méthyl-acétone.

Lorsqu'on traite l'acétone-carbonate d'éthyle par le sodium, ce métal se substitue à un ou deux atomes d'hydrogène du radical CH^3, comme il peut remplacer un ou deux atomes d'hydrogène dans le groupe CH^3 de l'éther acétique, et l'on obtient de l'acétone-carbonate d'éthyle mono- ou disodé.

$$\begin{array}{l} CH^2Na \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CHNa^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{array}$$

Sodacétone-carbonate d'éthyle. — Disodacétone-carbonate d'éthyle.

Ces produits sodés, comme les éthers sodacétiques (t. II, p. 249), font la double décomposition avec les iodures alcooliques et donnent des homologues de l'acétone-carbonate d'éthyle.

C'est ainsi que MM. Frankland et Duppa ont préparé les éthers suivants appartenant à cette série.

	Points d'ébullition.
Acétone-carbonate d'éthyle.	180°
$C^6H^{10}O^3 = CH^3 - CO - CH^2 - CO^2.C^2H^5$	
Méthylacétone-carbonate d'éthyle.	»
$C^7H^{12}O^3 = CH^3 - CH^2 - CO - CH^2 - CO^2.C^2H^5$	
Diméthylacétone-carbonate d'éthyle.	184°
$C^8H^{14}O^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!> CH - CO - CH^2 - CO^2.C^2H^5$	

Points d'ébullition.

Éthylacétone-carbonate d'éthyle. . . . . 195°

$$C^8H^{14}O^3 = C^2H^5 - CH^2 - CO - CH^2 - CO^2.C^2H^5$$

Isopropylacétone-carbonate d'éthyle. . . . . 201°

$$C^9H^{16}O^3 = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH^2 - CO - CH^2 - CO^2.C^2H^5$$

Diéthylacétone-carbonate d'éthyle. . . . . 211°

$$C^{10}H^{18}O^3 = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH - CO - CH^2 - CO^2.C^2H^5$$

Les acides acétoniques présentent peu de caractères communs ; ils sont en général peu stables et perdent assez facilement de l'anhydride carbonique en donnant une acétone appartenant à la série inférieure. Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, ils se comportent comme les acétones, c'est-à-dire leur groupe CO fixe H^2 et se transforme en CH.OH, et l'acide résultant possède une atomicité de plus que l'acide primitif.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$$

Acide pyruvique (monatomique). Hydrogène. Acide lactique de fermentation (diatomique).

En vertu d'une équation entièrement analogue l'acétone-cabonate d'éthyle se convertit en éther β-oxybutyrique, l'acide carbacétoxylique diatomique et monobasique donne l'acide glycérique, triatomique et monobasique et l'acide mésoxalique, diatomique et bibasique fournit l'acide tartronique, triatomique et bibasique.

A l'oxydation, ces acides se scindent en molécules plus simples comme le font les acétones ; ainsi l'acide pyruvique donne les acides oxalique et formique.

SÉRIE AROMATIQUE.

Nous avons vu qu'à côté de la *série grasse*, à laquelle appartiennent tous les composés que nous avons décrits jusqu'ici, il existe un autre groupe de substances liées entre elles par les plus étroites relations; nous voulons parler du *groupe des composés aromatiques* (t. II, p. 43). Ils dérivent tous d'un hydrocarbure fondamental C^6H^6, la benzine, par le remplacement de un ou plusieurs atomes d'hydrogène par différents radicaux ou groupes monatomiques, du méthyle, de l'éthyle, des radicaux hydrocarbonés monatomiques en général; du groupe alcoolique primaire $-CH^2.OH$; du carboxyle $-CO.OH$ du groupement aldéhydique $-CHO$, enfin des éléments haloïdes, du radical nitryle AzO^2, du groupe amidogène AzH^2; du résidu oxydryle OH, etc., etc. Suivant la nature des groupements substitués à l'hydrogène de la benzine, qui sont tous caractéristiques pour une fonction déterminée, les corps formés appartiennent à des fonctions différentes; comme dans la série grasse, il existe ici des hydrocarbures, des alcools, des acides, des aldéhydes des produits de substitution, chlorés, bromés, iodés, nitrés, des amines, etc.; mais les dérivés hydroxylés diffèrent tellement des corps que nous avons étudiés jusqu'à présent, qu'on les a classés dans une fonction nouvelle, en les désignant par le nom de *phénols*.

Dans la série aromatique toutes les atomicités du carbone ne sont pas satisfaites par d'autres éléments, mais les carbones se saturent entre eux par plusieurs atomicités, comme cela a aussi lieu dans les séries non saturées des composés gras; mais, chose curieuse, tandis que dans ce dernier cas, les corps se combinent facilement avec certains radicaux, surtout avec les éléments haloïdes, les composés aromatiques ne possèdent qu'une faible tendance à saturer leurs atomicités par des éléments nouveaux; on connaît, il est vrai, de telles combinaisons qu'on a décrites

comme produits d'addition de la série aromatique, mais elles s'obtiennent en général difficilement, ou sont peu stables.

On peut conclure de là que les atomes de carbone du groupement benzénique sont liés très-solidement entre eux.

Un fait domine toute l'histoire de la série aromatique, c'est la grande stabilité des corps et la facilité avec laquelle ils donnent directement des produits de substitution chlorés, bromés, et surtout nitrés et sulfuriques [1].

HYDROCARBURES AROMATIQUES.

L'hydrocarbure aromatique le plus simple est la benzine C^6H^6 qui appartient à la série C^nH^{2n-6}, dont elle est le premier terme, et ses homologues, comme MM. Fittig et Tollens l'ont démontré par des expériences synthétiques, dérivent tous directement de la benzine par substitution de l'éthyle, du méthyle, de l'amyle ou d'un radical alcoolique quelconque à l'hydrogène de ce corps. Ainsi le toluène est de la benzine méthylée. On conçoit que suivant que l'on remplace dans la benzine plusieurs atomes d'hydrogène par du méthyle, ou un seul atome d'hydrogène par des radicaux alcooliques, plus riches en carbone que le méthyle, on puisse obtenir des hydrocarbures isomères. De fait l'éthylbenzine $C^6H^5.C^2H^5$, obtenue en faisant agir le sodium sur un mélange de benzine bromée et de bromure d'éthyle diffère des diméthylbenzines $C^6H^4(CH^3)^2$ isomères, qui existent dans le goudron de houille ou qu'on peut préparer en chauffant du sodium avec un mélange de bromure de méthyle et des différents toluènes monobromés isomériques.

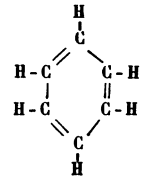
Connaître la constitution des hydrocarbures aromatiques, cela revient donc aujourd'hui à déterminer la constitution de la benzine.

M. Kekulé admet que la benzine représente une chaîne fermée composée de six atomes de carbone dont chacun serait uni à un de ses voisins par deux atomicités, et à l'autre par une. Il resterait ainsi une affinité libre pour chaque atome : le groupe C^6 serait

[1] Les dérivés sulfuriques, qui prennent naissance lorsqu'on chauffe un corps aromatique avec de l'acide sulfurique, résultent de la substitution du reste monatomique de l'acide sulfurique $(SO^{2v}-OH)'$ à un atome d'hydrogène du groupe benzénique du composé aromatique.

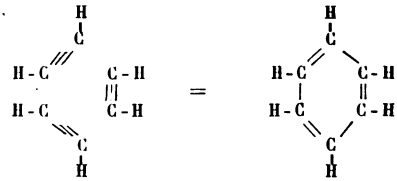
hexatomique et la benzine C^6H^6 saturée. Pour traduire cette hypothèse par une formule, et par la formule la plus simple, M. Kekulé figure la benzine par un hexagone régulier, dont les 6 angles sont occupés par les six atomes de carbone ; la molécule de la benzine serait donc entièrement symétrique.

C^6H^6 =



La belle synthèse de la benzine au moyen de l'acétylène, découverte par M. Berthelot, conduit directement à la formule de la benzine de M. Kekulé

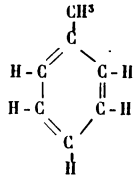
L'acétylène $CH \equiv CH$ en triplant sa molécule sous l'influence de la chaleur fournit de la benzine :



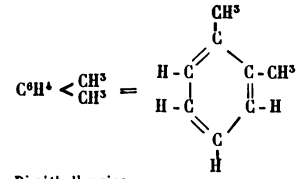
3 molécules d'acétylène. Benzine.

Le toluène, premier homologue de la benzine, est d'après les expériences de MM. Fittig et Tollens de la benzine méthylée ; M. Kekulé le représente par la formule

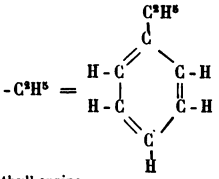
C^7H^8 = $C^6H^5-CH^3$ =



La formule C^8H^{10} du deuxième homologue de la benzine représente 2 hydrocarbures, la diméthylbenzine (méthyl-toluène) et *l'éthylbenzine*, dont l'isomérie s'explique par les formules



Diméthylbenzine.



Éthylbenzine.

De même la formule C^9H^{12} représente 4 carbures d'hydrogène, la triméthylbenzine, la méthyl-éthylbenzine, la propylbenzine et l'isopropylbenzine.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right. \qquad C^6H^5-C^3H^7$$

Triméthylbenzine. Méthyléthylbenzine. Propylbenzine. et isopropylbenzine.

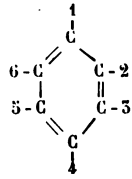
Il est facile d'établir pour les termes supérieurs de la série, $C^{10}H^{14}$, $C^{11}H^{16}$, $C^{12}H^{18}$, etc., les formules des carbures d'hydrogène possibles qui rentrent dans ce genre d'isomérie, qu'on pourrait désigner par le mot *isomérie par compensation*.

Mais il existe parmi les hydrocarbures aromatiques une isomérie d'un tout autre ordre, dont la théorie de M. Kekulé rend aussi parfaitement compte, et qui est due aux différences dans les positions relatives des groupes substitués; c'est une *isomérie de position*.

Nous ne considérerons cette isomérie que dans les benzines méthylées, où elle est seule bien étudiée et connue.

Il n'est d'ailleurs pas douteux qu'on retrouvera des isomeries du même ordre, lorsqu'on étudiera les éthyl-méthylbenzines, les éthyl-propylbenzines, etc.

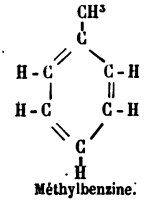
Remplaçons les 6 atomes d'hydrogène de la benzine par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5 et 6, comme dans la figure suivante :

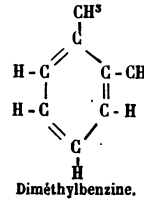


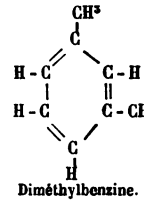
Les 6 places 1, 2, 3, 4, 5 et 6 prises isolément sont absolument identiques, *car la molécule* de la benzine est symétrique; il ne

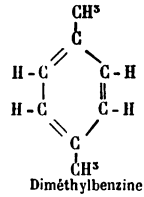
peut donc exister qu'un dérivé monométhylé et, en effet, on n'a pas réussi à préparer un isomère du toluène.

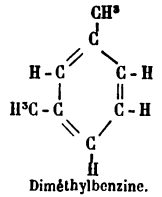
Il n'en est plus de même lorsque deux méthyles se substituent à 2 atomes d'hydrogène de la benzine, ou ce qui revient au même lorsque un méthyle entre par substitution dans le toluène; le groupe méthylique du toluène étant à la place 1, le second pourra se substituer à l'hydrogène des 5 autres places, donnant ainsi des composés que nous pouvons représenter par les formules

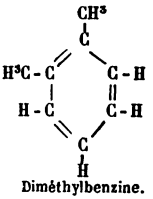

Méthylbenzine.


Diméthylbenzine. 1.2


Diméthylbenzine. 1.3


Diméthylbenzine 1.4


Diméthylbenzine. 1.5


Diméthylbenzine. 1.6

A l'inspection des figures précédentes on voit immédiatement que les formules des diméthylbenzines 1.2, 1.3 et 1.4 représentent réellement des composés isomériques, car les deux groupes CH^3 y occupent des positions relatives différentes; les diméthylbenzines 1.5 et 1.6, au contraire, doivent être identiques avec celles représentées par les symboles 1.3 et 1.2, car, grâce à la symétrie de la molécule benzénique, les deux groupes méthyle s'y trouvent dans les mêmes positions relatives.

Au lieu d'exprimer la constitution des isomères de cet ordre par des figures graphiques, il est plus simple de se servir des symboles de chiffres; ainsi nous désignerons les trois diméthylbenzines ou xylènes par les symboles 1.2 (orthoxylène), 1.3 (métaxylène), et 1.4 (paraxylène) (*).

(*) Les considérations que nous venons de développer s'appliquent aussi à tous les dérivés disubstitués de la benzine, aux dérivés chlorés, bromés, iodés,

Si nous nous envisageons les dérivés triméthylés de la benzine $C^6H^3(CH^3)^3$, nous arrivons, par des considérations analogues aux précédentes, à trois triméthylbenzines isomères ; il est facile de s'en convaincre par des formules graphiques et nous nous contentons d'exprimer la constitution de ces isomères par des symboles chiffrés, qui indiquent la position des groupes méthyliques.

1.2.3, 1.2.4, 1.3.5

Pour des termes supérieurs de la série, la théorie prévoit des isoméries du même ordre.

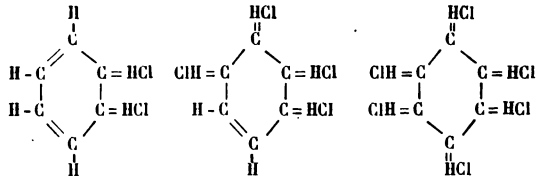
L'expérience est venu confirmer toutes ces prévisions théoriques, et aujourd'hui les trois diméthylbenzines, et les trois triméthylbenzines isomères sont connues, et les tentatives pour préparer des nouveaux isomères de ces corps ont toutes échoué ; ces résultats expérimentaux importants prêtent un appui capital à la théorie de M. Kekulé.

L'hypothèse de M. Kekulé se fonde sur plusieurs arguments importants : premièrement la synthèse de la benzine de M. Berthelot conduit directement à la formule que M. Kekulé a établie ; ensuite la benzine n'a pas d'homologues inférieurs ; si, en effet, la benzine a la constitution qu'on lui suppose, on ne peut pas lui enlever un atome de carbone sans détruire la chaîne fermée ; le résidu ne peut posséder une constitution semblable à celle de la benzine, ce qui a toujours lieu pour les corps homologues ; de plus, M. Kekulé fait remarquer que les composés aromatiques les plus compliqués peuvent presque tous se réduire finalement en benzine, ce qui, réuni aux synthèses de MM. Fittig et Tollens, montre que la benzine est le noyau de tous ces composés. Or, si le groupement qui constitue la benzine reste pour ainsi dire

nitrés, sulfuriques, amidés, hydroxylés, carboxylés, etc. Partout on rencontre ces trois séries d'isomères, et dans la plupart des cas tous les composés théoriquement possibles sont connus. On est même allé plus loin et on a cherché à assigner à chacune des trois séries une constitution déterminée ; c'est ainsi qu'on attribue aux composés de l'*ortho-série* la position 1.2, c'est-à-dire les deux groupes substitués sont voisins ; aux composés de la *méta-série* la position 1.3 et aux composés de la *para-série* la position 1.4. Les spéculations de cette nature offrent un très-haut intérêt théorique, mais ne sont pas encore suffisamment appuyées sur des preuves sérieuses, pour qu'elles puissent trouver place dans cet ouvrage. Nous conserverons seulement la classification en trois séries parallèles, qui est indispensable pour l'étude.

intact dans tous ces composés, on doit supposer que le carbone y est groupé autrement que dans les molécules des radicaux alcooliques méthyle, éthyle, etc., qui s'ajoutent à ce groupement pour donner naissance à des corps plus compliqués. M. Kekulé a donné le nom de *chaînes latérales* à ces radicaux alcooliques qui viennent modifier par substitution la chaîne principale ou le noyau benzénique.

Les doubles liaisons qui existent entre les atomes de carbone de la benzine peuvent se défaire lorsqu'on traite ce corps par des radicaux doués d'affinités puissantes, par le chlore par exemple; dans ce cas, la benzine fixe 2, 4 ou 6 atomes de chlore en donnant un bichlorure, un tétrachlorure et un hexachlorure (*) de benzine dont suivent les formules :

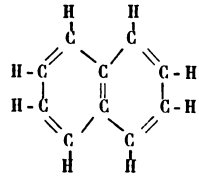


Enfin, sous l'influence de réactions très-énergiques, la chaîne fermée peut se briser entre deux atomes de carbone, mais alors le composé a cessé de faire partie de la série aromatique et est retourné au type de l'hydrocarbure saturé C^nH^{2n+2} et spécialement au type de l'hexane C^6X^{14}.

A côté de la série de la benzine C^nH^{2n-6} il existe plusieurs séries analogues, moins riches en hydrogène, mais qui présentent cela de commun avec la série benzénique, qu'elles possèdent un carbure primitif, d'où les autres dérivent par substitution de radicaux alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène; de plus ces carbures primitifs, la naphtaline $C^{10}H^8$ de la série C^nH^{2n-12}, l'anthracène $C^{14}H^{10}$ de la série C^nH^{2n-18}, le chrysène $C^{18}H^{12}$ de la série C^nH^{2n-24} possèdent des constitutions se rapprochant beaucoup de celle de la benzine. Ainsi la naphtaline peut, selon toute probabilité, être représentée par la formule

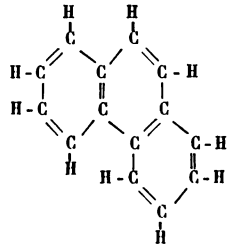
(*) *Le bichlorure* et le tétrachlorure n'ont pas été obtenus avec la benzine, mais *bien avec les* benzines chlorées.

$C^{10}H^8 =$



La formule de l'anthracène paraît être

$C^{14}H^{10} =$

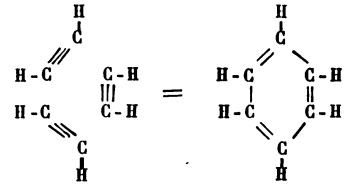


Le premier terme de chaque série possède des propriétés particulières aux composés aromatiques en général, et il imprime ces propriétés à tous les termes de la série, seulement ceux-ci acquièrent en même temps, par la substitution des radicaux alcooliques, des propriétés nouvelles qui les rapprochent de la série grasse. Cette constitution particulière des carbures aromatiques rend compte des réactions si variées qu'offrent ces corps et leurs dérivés.

La théorie de M. Kekulé a singulièrement simplifié l'étude de la série aromatique. Cette théorie s'est élevée aujourd'hui au-dessus du rang de pure hypothèse ; ses prévisions ont reçu toujours la meilleure sanction, la vérification expérimentale ; les recherches qu'elle a sollicitées, les découvertes qu'elle a fait faire, sont nombreuses et ont puissamment contribué au développement d'une industrie importante, la fabrication de ces belles couleurs artificielles qui tendent de plus en plus par leur éclat et leur bas prix, à remplacer les produits de la nature. Enfin, les synthèses récentes de l'alizarine, la matière colorante de la garance, et de l'indigo ont couronné d'un succès merveilleux ces spéculations théoriques.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}. (*Série benzénique.*) Préparation. — 1° On a obtenu synthétiquement la benzine en chauffant l'acétylène C^2H^2 à une température voisine

du rouge sombre; trois molécules de ce corps se condensent en une seule, et il se forme de la benzine. Cette synthèse élégante de la benzine conduit directement à la formule hexagonale de M. Kekulé; elle est due à M. Berthelot.



3 molécules d'acétylène. 1 molécule de benzine.

2° On prépare les hydrocarbures de cette série en faisant agir la chaux au rouge sombre sur les acides monatomiques dont ils diffèrent par CO^2, ou sur les acides n-atomiques dont ils diffèrent par n-CO^2.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5.CO^2H} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CaCO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

$$\underset{\text{Acide toluique.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CaCO^3} + \underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5.CH^3}$$

$$\underset{\text{Acide phtalique.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chaux.}}{2CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{2CaCO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

$$\underset{\text{Acide méllique.}}{C^6(CO^2H)^6} + \underset{\text{Chaux.}}{6CaO} = \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{6CaCO^3} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Ce mode de préparation est tout à fait semblable au quatrième mode que nous avons indiqué pour la préparation du méthane et de ses homologues (t. II, p. 46).

3° MM. Fittig et Tollens ont obtenu les homologues de la benzine, en chauffant avec du sodium un mélange de benzine bromée, de toluène bromé, etc., et du bromure ou de l'iodure d'un radical alcoolique, etc.

$$\underset{\text{Benzine bromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Bromure de méthyle.}}{CH^3Br} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Méthylbenzine ou toluène.}}{C^6H^5.CH^3}$$

$$C^6H^5Br + C^3H^7Br + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^5.C^3H^7$$

Benzine. bromée. — Bromure de propyle. — Sodium. — Bromure de sodium. — Propylbenzine isomérique avec le cumène.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\Br\end{matrix}\right. + CH^3Br + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Toluène bromé. — Bromure de méthyle. — Sodium. — Bromure de sodium. — Diméthylbenzine ou xylène.

On peut aussi préparer les homologues de la benzine en traitant la benzine dibromée par le bromure ou l'iodure d'un radical alcoolique en présence du sodium.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right. + 2CH^3Br + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Benzine dibromée. — Bromure de méthyle. — Sodium. — Bromure de sodium. — Xylène.

4° On prépare ces hydrocarbures en soumettant les alcools correspondant à l'action de la potasse alcoolique. Ce procédé n'a été essayé que pour le toluène et le cymène.

$$3C^7H^8O + KHO = C^7H^5KO^2 + 2H^2O + 2C^7H^8$$

Alcool benzylique. — Potasse. — Benzoate de potassium. — Eau. — Toluène.

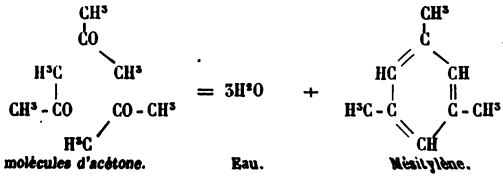
5° Dans la déshydration du camphre au moyen du chlorure de zinc, de l'anhydride phosphorique ou du sulfure de phosphore il se forme plusieurs hydrocarbures de cette série, dont l'un, le cymène, prédomine beaucoup.

$$C^{10}H^{16}O = H^2O + C^{10}H^{14}$$

Camphre. — Eau. — Cymène.

Un isomère du cymène se rencontre dans un produit naturel, l'essence de cumin.

6° Une des triméthylbenzines isomériques, le mésitylène, prend naissance lorsqu'on traite l'acétone par les déshydratants, l'acide sulfurique, par exemple. Dans cette réaction, 3 molécules d'acétone $CH^3-CO-CH^3$ se condensent en une seule en perdant 3 molécules d'eau.



3 molécules d'acétone. — Eau. — Mésitylène.

D'après ce mode de formation le mésitylène est une triméthylbenzine entièrement symétrique, dont les trois groupes CH^3 occupent les places 1, 3, 5.

7° La benzine et tous ses dérivés méthylés existent dans le goudron de houille, ce liquide épais, dense et noir, qu'on obtient comme produit accessoire dans la fabrication du gaz d'éclairage par la distillation sèche de la houille.

Le goudron de houille est un mélange fort complexe qui contient entre autres produits des hydrocarbures de la série benzénique et des autres séries aromatiques moins riches en hydrogène, des phénols, des amines, etc., etc. C'est du goudron que l'industrie extrait les énormes quantités de benzine, de toluène, etc., qu'elle consomme pour l'obtention des matières colorantes artificielles. Grâce à des appareils distillatoires extrêmement perfectionnés, on peut séparer facilement, les uns des autres, les différents hydrocarbures et on trouve aujourd'hui dans le commerce de la benzine, du toluène, du xylène, etc., presque chimiquement purs.

Propriétés. La benzine C^6H^6, premier terme de la série, présente quelques propriétés particulières qui exigent une étude spéciale.

1° La benzine oppose aux oxydants une grande résistance, et lorsqu'on l'oxyde par des moyens puissants, elle ne donne jamais d'acide renfermant 6 atomes de carbone : il se forme principalement de l'acide oxalique et de l'anhydride carbonique; cependant M. Carius a obtenu en oxydant cet hydrocarbure par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu, de petites quantités d'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ et d'acide térephtalique $C^8H^6O^4$, qui se sont formés synthétiquement par addition de un ou deux atomes de carbone au noyau C^6.

2° Soumise à l'action du chlore ou du brome au soleil, la benzine fixe directement 6 Cl ou 6 Br et fournit l'hexachlorure ou l'hexabromure de benzine (*voy.* leur constitution plus haut) $C^6H^6Cl^6$ ou $C^6H^6Br^6$.

Ces produits d'addition, en présence de la potasse alcoolique, perdent la moitié de leur chlore ou de leur brome à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et il se forme de la trichloro- ou tribromo-benzine.

$$\underset{\text{Hexachlorure de benzine.}}{C^6H^6Cl^6} + \underset{\text{Potasse.}}{3KHO} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3KCl} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Benzine trichlorée.}}{C^6H^3Cl^3}$$

A la lumière diffuse le chlore ou le brome agissent au contraire par substitution, et on obtient une série de produits de plus en plus riches en élément halogène. Si l'on a employé du chlore, l'addition d'une petite quantité d'iode facilite beaucoup la réaction (*).

La série des produits de substitution chlorés est parfaitement connue grâce aux travaux de M. Jungfleisch.

	Points d'ébullition.	Points de fusion.
Benzine C^6H^6	80°,5	0°
Benzine monochlorée C^6H^5Cl	135°	— 40°
Benzine bichlorée $C^6H^4Cl^2$	171°	+ 53°
Benzine trichlorée $C^6H^3Cl^3$	206°	17°
Benzine tétrachlorée $C^6H^2Cl^4$	240°	139°
Benzine pentachlorée C^6HCl^5	272°	74°
Benzine hexachlorée C^6H^6	326°	226°

La benzine monochlorée est identique avec le chlorure de phényle, qu'on obtient en traitant le phénol par le perchlorure de phosphore.

M. Jungfleisch a aussi réussi à préparer des isomères, des benzines bi, tri et tétra-chlorées, dont l'isomérie est due à des différences dans les positions relatives des deux, trois ou quatre atomes de chlore.

Tous les composés chlorés, bromés de la benzine présentent une stabilité remarquable ; la potasse, même à chaud, ne leur enlève nullement l'élément halogène.

Les homologues de la benzine offrent les réactions suivantes :

1° Les oxydants les attaquent assez facilement et les convertissent en acides ; l'action de l'oxygène se porte toujours sur les chaînes latérales, qui se trouvent oxydées successivement et réduites finalement toutes au groupe CO.OH, caractéristique des acides. Ainsi la méthyl-benzine (toluène), l'éthyl, la propyl, l'amyl-benzine donnent toutes de l'acide benzoïque par oxydation ; la chaîne latérale se brûle entièrement et ne laisse que le résidu CO^2H.

$$\underset{\text{Toluène}}{C^6H^5.CH^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5.CO^2H}$$

(*) Il se forme dans ce cas du trichlorure d'iode qui agit plus énergiquement que le chlore libre ; il perd deux atomes de chlore et passe à l'état de protochlorure d'iode qu'un excès de chlore transforme de nouveau en trichlorure, et ainsi de suite.

$$C^6H^5.C^3H^7 + O^9 = 3H^2O + 2CO^2 + C^6H^5.CO^2H$$

Propylbenzine isomère avec le cumène. — Oxygène. — Eau. — Anhydride carbonique. — Acide benzoïque.

La diméthyl-benzine, la méthyl-éthyl-benzine, la méthyl-propyl-benzine fournissent toutes par oxydation complète de l'acide téréphtalique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + O^6 = 2H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Diméthylbenzine. — Oxygène. — Eau. — Acide téréphtalique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right. + O^{12} = 4H^2O + 2CO^2 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Méthylpropyl-benzine isomérique avec le cymène. — Oxygène. — Eau. — Anhydride carbonique. — Acide téréphtalique.

Par une oxydation ménagée, on peut oxyder seulement une chaîne latérale et laisser l'autre intacte; avec la diméthyl-benzine, on a ainsi préparé l'acide toluique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + O^3 = H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CH^3\end{matrix}\right.$$

Diméthyl-benzine. — Oxygène. — Eau. — Acide toluique.

Comme on le voit, la basicité de l'acide qui prend naissance par oxydation complète d'un hydrocarbure benzénique est égale au nombre de chaînes latérales que renfermait le composé primitif. M. Kekulé en a déduit une méthode pour déterminer la constitution de ces composés lorsqu'elle n'est pas connue. Ainsi le cumène C^9H^{12} se réduit par l'oxydation en acide benzoïque qui est monobasique. Le cumène renferme donc une seule chaîne latérale et sa formule est $C^6H^5-C^3H^7$. De même le cymène $C^{10}H^{14}$ par une oxydation ménagée donne de l'acide toluique $C^8H^8O^2$ qui est monobasique, et, par une oxydation plus énergique, de l'acide téréphtalique $C^8H^6O^4$ qui est diatomique et bibasique. Le cymène renferme donc ainsi que l'acide toluique deux chaînes latérales et la formule du premier de ces corps est $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.$, celle du second étant $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right.$. Quant à l'acide térépthalique sa formule est $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$.

2° Dans l'action du chlore ou du brome sur les homologues de la benzine, on n'a pu obtenir de produits d'addition; ces éléments donnent toujours lieu à des phénomènes de substitution.

Les réactions sont entièrement différentes, suivant qu'on opère *à froid* ou à chaud.

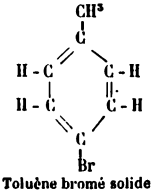
α.) A froid, l'élément halogène se substitue à l'hydrogène du noyau benzénique de l'hydrocarbure, et il se forme des dérivés de substitution entièrement analogues par leur stabilité à ceux de la benzine ; ce sont les chlorures ou bromures correspondants à des phénols, et le chlore ou le brome y sont unis au carbone d'une manière si intime, que les corps résistent à l'action de la potasse fondante.

La formation de ces composés est lente, mais on peut beaucoup l'accélérer en ajoutant au carbure d'hydrogène quelques centièmes d'iode, et dans ce cas on peut même chauffer sans changer le sens de la réaction.

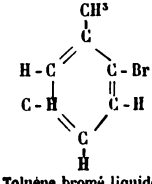
$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5.CH^3} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Toluène chloré.}}{C^6H^4Cl.CH^3}$$

L'action du chlore ou du brome sur les homologues de la benzine, donne lieu, dans la plupart des cas, à la formation de deux ou de plusieurs isomères. Le fait de l'existence de plusieurs composés isomériques engendrés dans une même réaction est très-remarquable et prête un appui nouveau à la théorie de M. Kekulé, qui nous donne la clef de ces isoméries (*voy.* plus haut, p. 398).

Ainsi les deux toluènes monobromés $C^6H^4Br.CH^3$ qui se forment lorsqu'on traite le toluène à froid par le brome, dont l'un est un corps solide, fusible à + 28°, tandis que l'autre est encore liquide à — 20°, contiennent tous les deux le brome dans le noyau benzénique, seulement dans le solide le brome est à la place 4 (CH^3 occupant la place 1), et dans le toluène bromé liquide le brome est à la place 2.



Toluène bromé solide ou parabromo-toluène (1.4).



Toluène bromé liquide ou orthobromo-toluène (1.2).

β.) Si, au lieu de traiter les homologues de la benzine à froid par les éléments halogènes, on les traite à l'ébullition par ces corps, ou mieux encore lorsqu'on dirige du chlore ou des vapeurs de brome dans la vapeur de ces hydrocarbures maintenus en ébulli-

tion, la réaction se passe dans un tout autre sens; la substitution s'opère successivement dans toutes les chaînes latérales, et on obtient des composés chlorés ou bromés que la potasse attaque facilement, et qui sont comparables en tous points aux chlorures de la série grasse. Les dérivés monosubstitués se comportent comme des chlorures d'alcools monatomiques et peuvent donner des alcools et de nombreux éthers; les chlorures disubstitués, dérivés de carbures d'hydrogène à deux chaînes latérales, sont des chlorures correspondant à des glycols.

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5\text{-}CH^3} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^6H^5\text{-}CH^2.Cl}$$

$$\underset{\text{Diméthylbenzine.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^4} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Chlorure de tollylène.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.Cl\\CH^2.Cl\end{matrix}\right.}$$

Enfin on comprend qu'il puisse exister des composés substitués, contenant partiellement le chlore dans le noyau, partiellement dans les chaînes latérales; de tels corps sont connus; nous donnons ci-dessous les formules des dérivés chlorés du toluène connus.

$C^6H^5.CH^3$ Toluène.	$C^6H^5.CH^2Cl$ Chlorure de benzyle.	$C^6H^5.CHCl^2$ Chlorobenzol.	$C^6H^5.CCl^3$ Chloroforme benzylique.
$C^6H^4Cl.CH^3$ Toluène monochloré. (3 isomères).	$C^6H^4Cl.CH^2Cl$ Chlorure de benzyle monochloré.	$C^6H^4Cl.CHCl^2$ Chlorobenzol monochloré.	$C^6H^4Cl.CCl^3$ Chloroforme benzylique monochloré.
$C^6H^3Cl^2.CH^3$ Toluène bichloré.	$C^6H^3Cl^2.CH^2Cl$ Chlorure de benzyle bichloré.	$C^6H^3Cl^2.CHCl^2$ Chlorobenzol bichloré.	$C^6H^3Cl^2.CCl^3$ Chloroforme benzylique bichloré.
$C^6H^2Cl^3.CH^3$ Toluène trichloré.	$C^6H^2Cl^3.CH^2Cl$ Chlorure de benzyle trichloré.	$C^6H^2Cl^3.CHCl^2$ Chlorobenzol trichloré.	$C^6H^2Cl^3.CCl^3$ Chloroforme benzylique trichloré.
$C^6HCl^4.CH^3$ Toluène tétrachloré.	$C^6HCl^4.CH^2Cl$ Chlorure de benzyle tétrachloré.	$C^6HCl^4.CHCl^2$ Chlorobenzol tétrachloré.	$C^6HCl^4.CCl^3$ Chloroforme benzylique tétrachloré.
$C^6Cl^5.CH^3$ Toluène pentachloré.	$C^6Cl^5.CH^2Cl$ Chlorure de benzyle pentachloré.	$C^6Cl^5.CHCl^2$ Chlorobenzol pentachloré.	$C^6Cl^5.CCl^3$ Inconnu.

3° L'acide nitrique convertit les carbures de la série benzénique *en produits* de substitution nitrés.

$$\underset{\text{Hydrocarbure benzénique.}}{C^nH^{2n-6}} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{AzO^3H} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Hydrocarbure mononitré.}}{C^nH^{2n-7}(AzO^2)}$$

Si l'acide est très-concentré, ou mélangé avec une grande proportion d'acide sulfurique, ou qu'on chauffe, il se forme des produits dinitrés ou même trinitrés.

$$\underset{\text{Hydrocarbure benzénique.}}{C^nH^{2n-6}} + \underset{\text{Acide nitrique.}}{2AzO^3H} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Hydrocarbure binitré.}}{C^nH^{2n-8}(AzO^2)^2}$$

4° Lorsqu'on chauffe les hydrocarbures de cette série avec de l'acide sulfurique, il se forme de l'eau, et un ou plusieurs atomes d'hydrogène se trouvent remplacés par une fois ou plusieurs fois le reste sulfureux $SO^3H = (SO^{2''}.OH)'$; les corps ainsi engendrés sont des acides énergiques monobasiques ou polybasiques, qu'on a désignés sous le nom d'*acides sulfoconjugués*.

La substitution du groupe SO^3H s'effectue toujours dans le noyau de l'hydrocarbure, et la réaction est presque générale pour tous les composés aromatiques.

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5.CH^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide crésylsulfureux.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\SO^{2''}.OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2\left(SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Acide phénylène-disulfureux.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^{2''}.OH\\SO^{2''}.OH\end{matrix}\right.}$$

Ces acides sulfoconjugués fondus avec de la potasse échangent leurs restes SO^3H contre des oxhydryles et donnent des phénols.

Hydrocarbures de la série C^nH^{2n-6} connus.

		Points d'ébullition
Benzine C^6H^6	se solidifie à 0°	80°,5
Toluène $C^7H^8 = C^6H^5-CH^3$		111°
Orthoxylène $C^8H^{10} = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$		140°
Métaxylène (syn. isoxylène) $C^8H^{10} = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$		138°
Paraxylène $C^8H^{10} = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$	fond à 15°	136°
Éthylbenzine $C^8H^{10} = C^6H^5-C^2H^5$		135°
Mésitylène $C^9H^{12} = C^6H^3(CH^3)^3$		163°
Pseudo-cumène $C^9H^{12} = C^6H^3(CH^3)^3$		166°

	Points d'ébullition.
Méthyl-éthylbenzine $C^9H^{12} = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$	159°
Propylbenzine $C^9H^{12} = C^6H^5 - C^3H^7$.	157°
Isopropylbenzine (cumène) $C^9H^{12} = C^6H^5 - C^3H^7$	151°
Tétraméthylbenzine (syn. Durol) $\left\{ C^{10}H^{14} = C^6H^2(CH^3)^4 \right.$, fond à 80°. .	190°
Diméthyl-éthylbenzine $C^{10}H^{14} = C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$.	184°
Méthylpropylbenzine (cymène de l'essence de cumin) $C^{10}H^{14} = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \right.$.	178°
Méthylisopropylbenzine (cymène du camphre) . . . $C^{10}H^{14} = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} \right.$.	176°
Diéthylbenzine $C^{10}H^{14} = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \right.$.	179°
Isobutylbenzine $C^{10}H^{14} = C^6H^5 - CH^2 - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$. . .	160°
Diméthylpropylbenzine (Laurène) $C^{11}H^{16} = C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ C^3H^7 \end{matrix} \right.$.	188°
Amylbenzine $C^{11}H^{16} = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$. .	195°
Isoamylbenzine $C^{11}H^{16} = C^6H^5 - CH < \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$.	178°
Méthylamylbenzine $C^{12}H^{18} = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix} \right.$.	215°
Diméthylamylbenzine $C^{13}H^{20} = C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ C^5H^{11} \end{matrix} \right.$.	232°

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}.

On ne connaît que peu d'hydrocarbures de cette série ; les plus importants sont . le cinnamène (styrolène) ou vinylbenzine $C^8H^8 = C^6H^5 - CH = CH^2$; l'allylbenzine $C^9H^{10} = C^6H^5 - CH^2 - CH = CH^2$ et son isomère le phénylpropylène $C^9H^{10} = C^6H^5 - CH = CH - CH^3$; un carbure d'hydrogène qu'on a décrit sous le nom de phénylbutylène $C^{10}H^{12} = C^6H^5 - C^4H^7$, et un polymère du cinnamène, le métacinnamène ou métastyrolène.

On obtient le cinnamène en soumettant ensemble à la distillation un mélange de 1 partie d'acide cinnamique et de 4 parties d'oxyde de baryum.

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^9H^8O^2} + \underset{\text{Oxyde de baryum.}}{BaO} = \underset{\text{Cinnamène.}}{C^8H^8} + \underset{\text{Carbonate de baryum.}}{CBaO^3}$$

On l'a aussi préparé synthétiquement en traitant l'éthylbenzine à chaud par le chlore ou le brome, décomposant par la potasse l'éthylbenzine chlorée ou bromée ainsi formée qui possède l'élément halogène dans la chaîne latérale :

$$\underset{\text{Éthylbenzine chlorée.}}{C^6H^5-CHCl-CH^3} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + \underset{\text{Cinnamène.}}{C^6H^5-CH=CH^2}$$

Ce même hydrocarbure se forme lorsqu'on chauffe l'acétylène seul, ou mieux avec de la benzine au rouge sombre (Berthelot).

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acétylène.}}{CH\equiv CH} = \underset{\text{Cinnamène.}}{C^6H^5-CH=CH^2}$$

On le prépare aussi en distillant le styrax avec de l'eau chargée de carbonate sodique ; on a cru longtemps que le cinnamène préparé au moyen du styrax et auquel on donnait le nom de styrol était isomère avec celui obtenu au moyen de l'acide cinnamique. Mais c'était là une erreur, ces deux produits sont identiques.

Le cinnamène constitue un liquide bouillant à 146°, qui se convertit avec le temps en une masse amorphe diaphane ; ce produit, le métacinnamène, n'est autre qu'un polymère du cinnamène qu'il régénère par simple distillation.

L'allylbenzine a été obtenue tout récemment dans l'action du brome, à chaud, sur la propylbenzine, en vertu d'une réaction tout à fait analogue à celle qui fournit la vinylbenzine en partant de l'éthylbenzine ; seulement ici le dérivé monobromé qui se forme, est si peu stable qu'il se décompose par la simple distillation en allylbenzine et acide bromhydrique.

$$\underset{\text{Propylbenzine.}}{C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^3} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Allylbenzine.}}{C^6H^5-CH^2-CH=CH^2}$$

L'allylbenzine se présente sous forme d'un liquide incolore d'une odeur particulière, bouillant à 165°.

En tant que corps non saturés, la vinyl et l'allylbenzine fixent directement 2 atomes d'un radical monatomique : c'est ainsi que ces corps se combinent directement avec le chlore ou le brome.

$$\underset{\textit{Bibromure de cinnamène.}}{C^6H^5-CHBr-CH^2Br} \qquad \underset{\text{Bichlorure d'allylbenzine.}}{C^6H^5-CH^2-CHCl-CH^2Cl}$$

Ces nouveaux corps, traités par la potasse, peuvent perdre HBr ou HCl et donner du cinnamène bromé $C^6H^5-CBr=CH^2$ ou chloré $C^6H^5-CCl=CH^2$; l'allylbenzine fournira probablement des dérivés analogues.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-10}. On ne connaît avec certitude qu'un hydrocarbure appartenant à cette série, c'est l'acéténylbenzine $C^8H^6 = C^6H^5-C\equiv CH$.

En déshydratant la cholestérine, on a obtenu un hydrocarbure $C^{26}H^{42}$, qui rentre peut-être dans cette classe; mais ce corps est très-peu étudié.

L'acéténylbenzine prend naissance lorsqu'on chauffe le bibromure de cinnamène ou le cinnamène bromé avec de la potasse alcoolique.

$$\underset{\text{Cinnamène bromé.}}{C^6H^5-CBr=CH^2} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Bromure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acéténylbenzine.}}{C^6H^5-C\equiv CH}$$

Nous avons vu qu'on obtient l'acétylène par une réaction entièrement analogue, en chauffant le bromure d'éthylène ou l'étylène bromé avec de la potasse alcoolique.

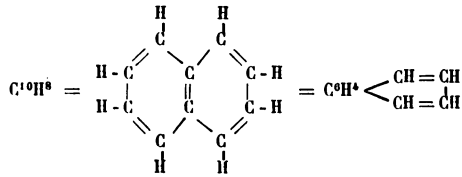
M. Friedel a préparé cette même acéténylbenzine en partant de l'acétone méthyl-phénylique $C^6H^5-CO-CH^3$, qu'il a convertie par le perchlorure de phosphore en chlorure $C^6H^5-CCl^2-CH^3$; ce chlorure, chauffé avec de la potasse, perd deux molécules d'acide chlorhydrique et donne de l'acéténylbenzine.

$$\underset{\text{Chlorure dérivé de la méthylphenyl-acétone.}}{C^6H^5-CCl^2-CH^3} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Acéténylbenzine.}}{C^6H^5-C\equiv CH}$$

Ce corps est liquide, bout à 140°, et possède une odeur aromatique; comme l'acétylène, il précipite les solutions argentique et cuivreuse ammoniacales; le composé cuivreux, qui est jaune, contient $\left.\begin{matrix}C^6H^5-C^2\\C^6H^5-C^2\end{matrix}\right\}Cu^{2''}$. En présence de l'air, ce composé s'oxyde et donne un hydrocarbure $C^{16}H^{10} = 2(C^6H^5-C^2)$, la diacéténylbenzine.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-12}. A cette série appartiennent la naphtaline $C^{10}H^8$ et ses homologues, *la méthylnaphtaline* $C^{10}H^7-CH^3$ et l'éthylnaphtaline $C^{10}H^7-C^2H^5$. *Nous* avons vu que la naphtaline doit être considérée comme le

premier terme ou noyau d'une série, dont les homologues en dérivent par la substitution de groupes alcooliques à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. La constitution de la naphtaline doit être exprimée par la formule



La naphtaline serait donc formée de deux chaînes ou anneaux benzéniques ayant deux atomes de carbone communs.

Cette formule très-élégante de la naphtaline a été établie par M. Erlenmeyer, mais c'est M. Graebe qui en a donné une démonstration rigoureuse. Lorsqu'on oxyde la naphtaline, on obtient de l'acide phtalique $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right.$, par suite de la destruction de l'un des deux anneaux qui composent la naphtaline. Or, M. Graebe a montré qu'on obtient toujours le même acide phtalique, que l'oxydation porte sur le groupe de gauche ou sur le groupe de droite. La naphtaline doit donc renfermer deux groupes symétriques.

La naphtaline est un hydrocarbure solide qui se trouve dans le goudron de houille ; par sublimation ou par cristallisation, on l'obtient cristallisée en lames rhomboïdales incolores fort minces. Elle se dépose au contraire en cristaux très-nets et beaucoup plus volumineux, lorsqu'on abandonne sa solution éthérée à l'évaporation lente.

Elle fond à 79° et bout à 220° ; son odeur est goudronneuse, sa saveur est âcre et aromatique.

Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques chaudes de naphtaline et d'acide picrique, on obtient par le refroidissement des aiguilles jaune d'or, groupées en étoiles, qui résultent de la combinaison directe des deux substances ; leur composition est exprimée par la formule $C^{10}H^8 + C^6H^3(AzO^2)^3O$.

Dans ses réactions, la naphtaline montre la plus grande analogie avec la benzine.

Elle fixe directement deux ou quatre atomes de chlore en donnant les produits d'addition :

$C^{10}H^8Cl^2$ et $C^{10}H^8Cl^4$.
Bichlorure de naphtaline. Tétrachlorure de naphtaline.

Traité par la potasse alcoolique, ces composés perdent la moitié de leur chlore à l'état d'acide chlorhydrique et donnent des produits de substitution.

$$C^{10}H^8Cl^4 + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) + 2\left(\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\Big\}\right) + C^{10}H^6Cl^2$$

Tétrachlorure de naphtaline. Potasse. Eau. Chlorure de potassium. Naphtaline bichlorée.

Ces dérivés de substitution fixent à leur tour directement du chlore, et les produits d'addition chauffés avec de la potasse perdent de nouveau la moitié de leur chlore d'addition à l'état d'acide chlorhydrique et donnent des produits de substitution plus chlorés.

En traitant la naphtaline par le brome on peut obtenir très-facilement des naphtalines mono, bi, tri, tétra et pentabromées.

Ces naphtalines chlorées et bromées résistent à l'action de la potasse, comme le font les benzines chlorées et bromées.

L'acide nitrique concentré convertit la naphtaline en produits nitrés.

$C^{10}H^7(AzO^2)$, $C^{10}H^6(AzO^2)^2$, $C^{10}H^5(AzO^2)^3$, etc.
Nitronaphtaline. Binitronaphtaline. Trinitronaphtaline.

Chauffée avec de l'acide sulfurique concentré, elle donne deux acides naphtylsulfureux $C^{10}H^7.SO^3H$ isomériques.

Soumise à l'influence des agents d'oxydation, elle fournit de l'acide phtalique.

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH=CH\end{matrix}\right. + O^9 = 2CO^2 + H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Naphtaline. Oxygène. Anhydride carbonique. Eau. Acide phtalique.

Les homologues de la naphtaline sont peu connus : on a préparé la méthyle ou l'éthyl-naphtaline en traitant un mélange de naphtaline bromée et de bromure de méthyle ou d'éthyle par le sodium. Leur étude est à peine faite.

La méthylnaphtaline $C^{11}H^{10} = C^{10}H^7 - CH^3$ forme un liquide bouillant à 232° ; l'éthylnaphtaline $C^{12}H^{12} = C^{10}H^7 - C^2H^5$ est également liquide et bout à 252°.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-14}. *Dans cette* série rentrent les radicaux monatomiques, phénoliques

ou alcooliques correspondant à la série des hydrocarbures C^nH^{2n-6}. Comme dans la série grasse, les radicaux monatomiques aromatiques ne peuvent pas exister à l'état libre ; au moment où on les met en liberté par le sodium d'une de leurs combinaisons halogènes (bromure, chlorure), ils doublent leurs molécules et fournissent des carbures d'hydrogène.

On connaît :

	Points de fusion.	Points d'ébullition.
Le diphényle $C^6H^5 - C^6H^5$.	70°	240°
Le dicrésyle $C^6H^4(CH^3) - C^6H^4(CH^3)$. . . .	121°	274°
Le dibenzyle $C^6H^5.CH^2 - CH^2.C^6H^5$.	52°	284°
Le dixylyle $C^6H^3(CH^3)^2 - C^6H^3(CH^3)^2$. . . .	liquide.	293°
Le phénylbenzyle $C^6H^5 - CH^2.C^6H^5$. . . .	25°	261°
Le crésylbenzyle $C^6H^4.CH^3 - CH^2.C^6H^5$. . .	liquide.	277°
Le métaxylylbenzyle $C^6H^3(CH^3)^2 - CH^2.C^6H^5$.	liquide.	295°,5
Le paraxylylbenzyle $C^6H^3(CH^3)^2 - CH^2.C^6H^5$.	liquide.	294°

Les quatre derniers composés sont des hydrocarbures mixtes formés par l'union d'un radical phénolique et d'un radical alcoolique. On pourrait peut-être les préparer, comme les premiers, par l'action du sodium sur le mélange des bromures des deux radicaux qui y entrent; jusqu'ici on les a obtenus dans une autre réaction, en traitant un hydrocarbure aromatique par le chlorure du radical alcoolique qui y entre, et un peu de poudre de zinc. Le rôle de ce métal n'est pas bien expliqué : il est nécessaire pour mettre l'action en train et peut être enlevé plus tard sans que la réaction s'arrête; en somme l'atome de chlore du chlorure arrache un atome d'hydrogène au noyau de l'hydrocarbure employé et donne de l'acide chlorhydrique, tandis que les deux résidus se soudent.

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5(CH^3)} + \underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{ClCH^2.C^6H^5} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Crésylbenzyle.}}{C^6H^4(CH^3) - CH^2.C^6H^5}$$

Ces hydrocarbures donnent facilement des produits de substitution. L'oxydation des composés mixtes a donné des résultats intéressants; leur groupe CH^2 se convertit en CO, et on obtient une acétone; si l'hydrocarbure contient en même temps des chaînes latérales CH^3, celles-ci s'oxydent aussi et fournissent des restes carboxyles CO^2H, et il se forme des acides acétoniques. Ainsi le phénylbenzyle donne de la benzophénone (diphényl-acétone).

$$\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!CH^2 + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!CO$$

Phénylbenzyle. Oxygène. Eau. Benzophénone.

Le crésylbenzyle, au contraire, donne un acide acétonique monatomique.

$$CH^2\!<\!\begin{matrix}C^6H^4-CH^3\\C^6H^5\end{matrix} + O^3 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + CO\!<\!\begin{matrix}C^6H^4-CO^2H\\C^6H^5\end{matrix}$$

Crésylbenzyle. Oxygène. Eau. Nouvel acide. (Acide acétonique).

Le métaxylylbenzyle produit un acide acétonique bibasique $CO\!<\!\begin{matrix}C^6H^3\\C^6H^3\end{matrix}\!<\!\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$.

Dans la même série d'hydrocarbures rentre l'acénaphtène $C^{12}H^{10} = C^{10}H^7-CH=CH^2$, carbure d'hydrogène fusible vers 100° et distillant à 285°, qui existe dans le goudron de houille. Il cristallise en longs prismes incolores et forme une combinaison avec l'acide picrique, qui se présente sous la forme d'aiguilles orangées.

M. Berthelot l'a obtenu synthétiquement en faisant passer des vapeurs de naphtaline et d'éthylène à travers un tube chauffé au rouge,

$$C^{10}H^8 + CH^2=CH^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + C^{10}H^7-CH=CH^2$$

Naphtaline. Éthylène. Hydrogène. Acénaphtène.

ou en traitant l'éthylnaphtaline à chaud par le brome et décomposant le produit bromé par la potasse.

$$C^{10}H^7-CHBr-CH^3 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + C^{10}H^7-CH=CH^2$$

Éthylnaphtaline bromée. Potasse. Eau. Bromure de potassium. Acénaphtène.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}.

Dans cette série se place le stilbène $C^{14}H^{12} = \begin{matrix}C^6H^5.CH\\\|\\C^6H^5.CH\end{matrix}$ qu'on obtient en faisant agir le sodium sur le chlorobenzol.

$$\begin{matrix}C^6H^5.CHCl^2\\C^6H^5.CHCl^2\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\right) = 4\left(\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \begin{matrix}C^6H^5.CH\\\|\\C^6H^5.CH\end{matrix}$$

2 molécules de chlorobenzol. Sodium. Chlorure de sodium. Stilbène.

On obtient le même composé en dirigeant du dibenzyle en vapeur *dans* un tube chauffé au rouge,

$$\underset{\text{Dibenzyle.}}{2C^{14}H^{14}} = \underset{\text{Stilbène.}}{C^{14}H^{12}} + \underset{\text{Toluène.}}{2C^7H^8},$$

ou en soumettant à la distillation sèche le sulfure de benzyle.

$$\underset{\substack{\text{Sulfure}\\\text{de benzyle.}}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5.CH^2\\C^6H^5.CH^2\end{matrix}\right\}S} = \underset{\substack{\text{Hydrogène}\\\text{sulfuré.}}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} + \underset{\text{Stilbène.}}{\begin{matrix}C^6H^5.CH\\\|\\C^6H^5.CH\end{matrix}}$$

Cet hydrocarbure cristallise en lamelles minces fusibles à 120°, peu solubles dans l'alcool. Il fixe directement deux atomes de brome et donne le dibromure $\begin{matrix}C^6H^5.CHBr\\|\\C^6H^5.CHBr\end{matrix}$, qui fonctionne comme la dibromhydrine d'un glycol secondaire; la potasse lui enlève facilement une molécule d'acide bromhydrique, et il se forme du stilbène monobromé $\begin{matrix}C^6H^5.CH\\\|\\C^6H^5.CBr\end{matrix}$, qui, par une action ultérieure de la potasse, se convertit en tolane.

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-18}.

On connaît dans cette série trois carbures d'hydrogène isomériques, de la formule $C^{14}H^{10}$, ce sont l'anthracène, le phénanthrène et le tolane, qui dérivent tous les trois du stilbène par soustraction de deux atomes d'hydrogène.

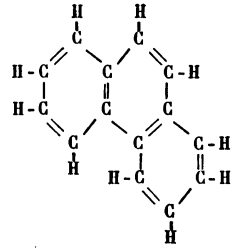
Si la soustraction se fait aux dépens des deux groupes CH du stilbène, on obtient le tolane $\begin{matrix}C^6H^5.C\\|||\\C^6H^5.C\end{matrix}$, qu'on prépare en chauffant pendant longtemps le dibromure de stilbène ou le stilbène monobromé avec de la potasse alcoolique.

$$\underset{\substack{\text{Stilbène}\\\text{monobromé.}}}{\begin{matrix}C^6H^5.CH\\\|\\C^6H^5.CBr\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\substack{\text{Bromure}\\\text{de potassium.}}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Tolane.}}{\begin{matrix}C^6H^5.C\\|||\\C^6H^5.C\end{matrix}}$$

Le tolane se présente en longs cristaux prismatiques qui fondent à 60° et qui fixent directement du brome.

Si la soustraction d'hydrogène se fait aux dépens des deux groupes C^6H^5 du stilbène, l'anthracène et le phénanthrène $\begin{matrix}C^6H^4.CH\\|\quad\|\\C^6H^4.CH\end{matrix}$, prennent naissance.

Quant à l'isomérie de ces deux hydrocarbures elle s'explique facilement par la différence des places auxquelles la soustraction d'hydrogène s'est faite. L'anthracène possède probablement la formule :

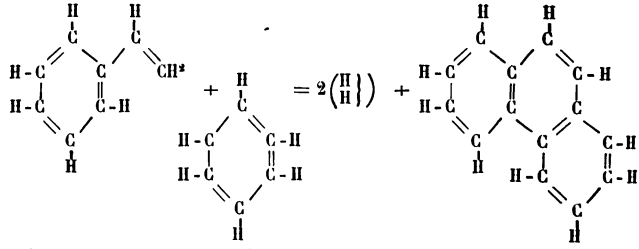


L'anthracène et le phénanthrène se trouvent dans le goudron de houille et se préparent par cristallisations fractionnées, répétées un grand nombre de fois, des portions distillant entre 300 et 400°.

L'anthracène se forme synthétiquement lorsqu'on chauffe du chlorure de benzyle avec de l'eau à 200°.

$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{4C^7H^7Cl} = \underset{\text{Dibenzyle.}}{C^{14}H^{14}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{4HCl} + \underset{\text{Anthracène.}}{C^{14}H^{10}}$$

M. Berthelot l'a préparé en chauffant au rouge un mélange de vapeurs de benzine et de cinnamène.



Cinnamène. Benzine. Hydrogène Anthracène.

Le phénanthrène a été obtenu récemment par M. Graebe en faisant passer du stilbène par un tube chauffé au rouge.

$$\underset{\text{Stilbène.}}{\begin{matrix} C^6H^5-CH \\ \| \\ C^6H^5-CH \end{matrix}} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Phénanthrène.}}{\begin{matrix} C^6H^4-CH \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^4-CH \end{matrix}}$$

L'anthracène cristallise en petites tables clinorhombiques, parfaitement incolores et qui offrent une fluorescence bleue magnifique ; il bout à 360° et fond à 213°. Il se dissout en petite quantité dans l'alcool et forme avec l'acide picrique une combinaison cristallisant en aiguilles rouges de la formule $C^{14}H^{10},C^6H^3(AzO^2)^3O$.

Le phénanthrène est en plaques incolores, beaucoup plus solubles que l'anthracène ; il bout à 340° et fond à 100° ; la combinaison avec l'acide picrique cristallise en aiguilles rouge jaunâtre.

Le chlore et le brome convertissent ces deux carbures d'hydrogène en dérivés de substitution.

Soumis à l'action oxydante de l'acide chromique, ils perdent deux atomes d'hydrogène qui sont remplacés par deux atomes d'oxygène, et il se produit une *quinone* (*voy.* Appendice aux phénols polyatomiques).

$$\underset{\text{Anthracène.}}{C^{14}H^{10}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Anthraquinone.}}{C^{14}H^8 < \begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix} >}$$

L'acide azotique les transforme en dérivés nitrés.

L'acide sulfurique concentré donne des acides sulfoconjugués :

$$\underset{\text{Acide phénanthrène-sulfureux.}}{C^{14}H^9.SO^3H} \qquad \underset{\text{Acide anthracène-disulfureux.}}{C^{14}H^8(SO^3H)^2}$$

On connaît encore des carbures d'hydrogène moins riches en hydrogène que l'anthracène, mais ces corps ne présentent pas un intérêt suffisant pour que nous les étudiions en détail ; nous nous contenterons d'indiquer leur existence.

	Points de fusion.
Dans la série C^nH^{2n-20}.	
Naphtylbenzine $C^{17}H^{14} = C^{10}H^7 - CH^2.C^6H^5$	
Dans la série C^nH^{2n-22}.	
Diacéténylbenzine $C^{16}H^{10} = C^6H^5 - C^2 \equiv C^2 - C^6H^5$ . . .	90°
Pyrène $C^{16}H^{10}$.	142°
Diphénylbenzine $C^{18}H^{14} = C^6H^4(C^6H^5)^2$.	205°
Triphénylméthane $C^{19}H^{16} = CH(C^6H^5)^3$.	92°,5
Dans la série C^nH^{2n-24}.	
Chrysène $C^{18}H^{12}$.	248°
Dans la série C^nH^{2n-30}.	
Idrialène $C^{22}H^{14}$.	285°
Dans la série C^nH^{2n-32}.	
Tétraphényléthylène $C^{26}H^{20} = C^2(C^6H^5)^4$.	221°

RADICAUX HYDROCARBONÉS.

Chaque hydrocarbure aromatique en perdant un, deux, *n* atomes d'hydrogène donne naissance à des radicaux monatomiques, diatomiques, etc. ; ces radicaux jouiront de propriétés différentes suivant que la perte d'hydrogène aura porté sur le noyau benzique ou sur les chaînes latérales. Dans le premier cas nous aurons des radicaux *phénoliques*, dont les hydrates correspondants sont des phénols ; dans le second cas nous aurons de véritables radicaux *alcooliques*, puisque les chaînes latérales sont des radicaux gras, et les hydrates seront des alcools. Nous rattacherons aux hydrates des radicaux les produits auxquels ils donnent naissance, et nous diviserons cette étude en deux parties : 1° phénols, 2° alcools.

Quant aux radicaux eux-mêmes nous n'aurions qu'à répéter ce que nous avons dit sur les radicaux gras ; ceux d'atomicité impaire ne peuvent pas exister à l'état libre, mais doublent leur molécule, dès qu'on les met en liberté d'une de leurs combinaisons. (Voy. t. II, p. 72 et p. 415).

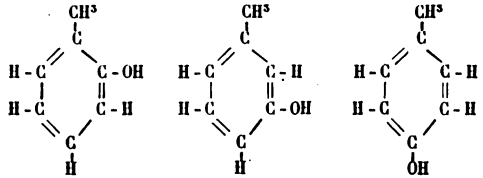
Les radicaux d'atomicité paire au contraire peuvent être isolés de leurs combinaisons.

PHÉNOLS.

Les phénols dérivent d'un hydrocarbure aromatique par la substitution de l'oxhydryle à un atome d'hydrogène du noyau.

C^6H^6	$C^6H^5.OH$
Benzine.	Phénol.
$C^6H^5.CH^3$	$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$
Toluène.	Phénols correspondants. (Cresylols).

Cette dernière formule ne représente pas un seul composé, mais bien trois isomères ; nous avons vu, en effet, que tous les dérivés bisubstitués de la benzine peuvent exister sous trois modifications isomériques, suivant les positions relatives des deux radicaux substituants. CH^3 occupant la place 1, OH peut prendre les différentes autres places de la molécule et produire ainsi les trois *crésylols* $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$.



Orthocrésylol (1.2). Métacrésylol (1.3). Paracrésylol (1.4)

Il y a des phénols qui résultent de la substitution d'un seul oxhydryle à H, ils sont dits monatomiques; d'autres qui résultent de la substitution de deux, trois... oxhydryles à deux, trois... H, on les dit diatomiques ou diphénols, triatomiques ou triphénols, etc.

Les phénols polyatomiques existent aussi sous des modifications isomériques, seulement ici le nombre d'isomères possibles est généralement plus considérable.

Les phénols sont isomériques avec les alcools de la même série.

PHÉNOLS MONATOMIQUES.

Préparation. 1° On obtient les phénols en traitant les hydrocarbures correspondants par l'acide sulfurique, les convertissant ainsi en acides sulfoconjugués et fondant les sels de potassium de ces acides avec de la potasse caustique, dans une capsule en argent.

$$\underset{\text{Phénylsulfite de potassium.}}{C^6H^5.SO^3K} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Sulfite de potassium.}}{\left.\begin{matrix}SO\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Phénol (Hydrate de phényle).}}{C^6H^5.OH}$$

$$\underset{\text{Crésylsulfite de potassium.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\SO^3K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Sulfite de potassium.}}{\left.\begin{matrix}SO\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Crésylol. (Hydrate de crésyle).}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.}$$

L'action de l'acide sulfurique sur le toluène donne naissance à deux acides sulfoconjugués, les acides ortho et paracrésylsulfureux, qu'il faut séparer par cristallisations de leurs sels de potassium.

Par fusion avec la potasse, le premier donne l'orthocrésylol (1.2) et le second le paracrésylol (1.4).

Cette synthèse élégante des phénols a été effectuée simultanément par trois chimistes, par MM. Wurtz, Kekulé et Dusart.

2° On peut aussi préparer les phénols en traitant les amines correspondantes par l'acide azoteux.

$$\underset{\text{Phénylamine. (Aniline).}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Phénol.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

3° Les phénols se forment dans le dédoublement des composés diazoïques par l'eau. (Voy. *Amines aromatiques.*)

$$\underset{\text{Azotate de diazotoluol.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\Az^2.O.AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Crésylol.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.}$$

4° Les phénols se produisent encore, lorsqu'on dédouble les acides diatomiques et monobasiques par la chaleur.

$$\underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH}$$

Les phénols qui prennent naissance appartiennent à une série inférieure d'un terme à celle dont fait partie l'acide.

5° Enfin les phénols se forment dans un grand nombre de décompositions pyrogénées; ils se trouvent dans le goudron de houille.

Propriétés. 1° L'hydrogène de l'oxhydryle des phénols peut être remplacé par des radicaux acides ou des restes alcooliques; sous ce rapport les phénols se rapprochent des alcools; seulement, tandis que chez ces derniers, ces réactions se font facilement, les phénols opposent une grande résistance à l'action des réactifs et ne s'éthérifient que difficilement; d'autre part, les éthers une fois formés, sont beaucoup plus stables que les dérivés éthérés des alcools.

2° Pour substituer un radical acide à l'hydrogène de l'oxhydryle, il faut traiter les phénols par le chlorure de l'acide.

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acétate de phényle.}}{C^6H^5.OC^2H^3O}$$

3° L'acide chlorhydrique n'attaque pas les phénols; mais le perchlorure de phosphore leur enlève leur oxhydryle et le remplace par un atome de chlore, formant ainsi le chlorure du radical.

$$\underset{\text{Crésylol.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{POCl^3} + \underset{\text{Chlorure de crésyle.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right.}$$

Le bromure de phosphore agit d'une manière analogue.

Les chlorures et bromures ainsi formés sont remarquables par leur stabilité ; ils résistent à l'action de la potasse, même fondue ; ils sont identiques avec l'hydrocarbure monochloré ou monobromé de la même série.

4° Le sodium et le potassium se dissolvent dans les phénols, en dégageant de l'hydrogène et donnant des phénates cristallisés, qui résultent du remplacement de l'hydrogène typique par le métal alcalin.

$$\underset{\text{Phénol.}}{2\left(\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\Big\}O\right)} + \underset{\text{Sodium.}}{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Phénate de sodium.}}{2\left(\begin{matrix}C^6H^5\\Na\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

Les phénates sont un peu plus stables que les alcoolates et ne sont pas dédoublés à froid par l'eau ; mais l'eau bouillante les saponifie en mettant le phénol et la base en liberté. On peut obtenir les mêmes phénates en dissolvant simplement le phénol dans un alcali caustique.

5° En faisant réagir les éthers iodhydriques sur un phénate alcalin, on obtient de vrais éthers mixtes qui renferment le radical du phénol et le radical d'un alcool.

$$\underset{\text{Phénate de potassium.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\K\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Potassium.}}{\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Phénate d'éthyle.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\Big\}O}$$

On ne peut préparer par cette réaction les éthers proprement dits des phénols, car les combinaisons halogènes des radicaux phénoliques ne réagissent pas sur les phénates alcalins.

On connaît cependant l'éther phénylique $\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\Big\}O$; mais ce corps se forme par une réaction compliquée dans la distillation du benzoate de cuivre.

6° Le chlore et le brome donnent avec les phénols des produits de substitution chlorés ou bromés, qui possèdent l'élément halogène dans le noyau.

7° Avec l'acide sulfurique les phénols se comportent comme tous les composés aromatiques ; ils échangent un atome d'hydrogène contre le reste SO^3H et fournissent des acides sulfoconjugués.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right. + SO^4H^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\SO^3H\end{matrix}\right.$$

Crésylol. Acide sulfurique. Eau. Acide crésylol sulfureux. ou oxycrésyl-sulfureux.

Dans cette réaction il se forme presque constamment deux ou trois acides sulfoconjugués isomériques.

8° Les phénols soumis à l'action de l'acide azotique échangent un ou plusieurs atomes d'hydrogène contre le radical nitryle AzO^2, en produisant des dérivés de substitution nitrés. Ces produits font, comme les phénols, la double décomposition avec les bases, et leurs propriétés acides se prononcent de plus en plus, à mesure qu'on substitue un plus grand nombre de restes AzO^2 dans la molécule. Ainsi, le nitrophénol $C^6H^4(AzO^2).OH$, le dinitrophénol $C^6H^3(AzO^2)^2.OH$ et le trinitrophénol (acide picrique) $C^6H^2(AzO^2)^3.OH$ sont de véritables acides qui décomposent les carbonates et forment avec toutes les bases, des sels définis, indécomposables par l'eau.

Cette nature particulière des nitrophénols se retrouve dans tous leurs dérivés; par exemple, les chlorures correspondants se rapprochent des chlorures alcooliques et font la double décomposition avec les bases, le chlorure de trinitrophényle même avec l'eau seule, comme le ferait un chlorure acide; tandis que le chlorure ou le bromure du radical non nitré résiste énergiquement à l'action des bases.

La substitution de AzO^2 à H, comme celle de O à H^2, imprime donc aux radicaux hydrocarbonés des caractères acides; ce fait particulier se poursuit dans toute la série aromatique et se retrouve aussi dans les produits de substitution nitrée de la série grasse.

9° Les phénols s'oxydent difficilement et ne donnent jamais d'acide monatomique correspondant; c'est là une différence capitale qui sépare les alcools et les phénols. Elle s'explique facilement si nous nous rappelons la constitution des deux classes de corps. L'acide monatomique résulte d'un alcool primaire par substitution de O à deux atomes d'hydrogène voisins de l'oxhydryle alcoolique.

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2.OH\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH^3\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Alcool. Acide acétique.

Or dans les phénols une telle substitution n'est pas possible, *l'oxhydryle* étant uni à un atome de carbone dont tous les autres

centres d'attraction sont saturés par du carbone ; il est donc impossible de remplacer H^2 par O dans le voisinage du groupe OH, c'est-à-dire de transformer un phénol en un acide monatomique.

Les homologues du phénol, contenant des chaînes latérales, peuvent s'oxyder par ces chaînes, et donner alors naissance à des acides, dont la basicité est égale au nombre des chaînes latérales qui ont subi l'oxydation, et l'atomicité égale à ce chiffre + 1 ; ce sont des acides-phénols.

$$\underset{\text{Xylénol.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\substack{\text{Acide oxytéréphtalique.}\\\text{(Triatomique et bibasique).}}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

Lorsqu'on dissout du sodium dans un phénol et qu'on y fait passer en même temps de l'anhydride carbonique, ce dernier se fixe directement sur le phénol et le transforme en un acide diatomique et monobasique appartenant à une série supérieure ; les acides ainsi engendrés sont des acides-phénols.

$$\underset{\text{Crésylol.}}{2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} + \underset{\substack{\text{Anhydride}\\\text{carbonique.}}}{2CO^2} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\substack{\text{Crésotate}\\\text{de sodium.}}}{2\left[C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\CO^2Na\end{matrix}\right.\right]}$$

Phénols monatomiques connus. On connaît :

1° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O$:

	Points d'ébullition.	Points de fusion.
Phénol $C^6H^6O = C^6H^5.OH$	188°	42°
Orthocrésylol (1.2) $C^7H^8O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$	189°	38°
Métacrésylol (1.3) $C^7H^8O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$	200°	liquide
Paracrésylol (1.4) $C^7H^8O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$	202°	34°,5
Xylénol solide $C^8H^{10}O = C^6H^3\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\OH\end{matrix}\right.$	214°	75°
Xylénol liquide $C^8H^{10}O = C^6H^3\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\OH\end{matrix}\right.$	212°	liquide
Phloréthol $C^8H^{10}O$	195°	liquide
Phlorol $C^8H^{10}O$	220°	liquide
Éthylphénol $C^8H^{10}O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$	209°	48°

		Points d'ébullition.	Points de fusion.
Thymol-α $C^{10}H^{14}O$	$= C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \\ OH \end{cases}$	231°	44°
Thymol-β $C^{10}H^{14}O$		230°	liquide

2° *Dans la série* C^nH^{2n-12} :

Naphtol-α	$C^{10}H^8O = C^{10}H^7.OH$	—	94°
Naphtol-β		—	122°

3° *Dans la série* C^nH^{2n-14} :

Diphénol (de Griess) $C^{12}H^{10}O$	$= C^6H^4 < \begin{matrix} C^6H^5 \\ OH \end{matrix}$	—	—
Benzylphénol $C^{13}H^{12}O$	$= C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - C^6H^5 \\ OH \end{cases}$	—	84°

PHÉNOLS DIATOMIQUES.

Les phénols diatomiques ou diphénols résultent du remplacement de deux atomes d'hydrogène du noyau d'un hydrocarbure aromatique par deux oxhydryles. Le diphénol le plus simple $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ pourra exister sous trois modifications isomériques, suivant les positions relatives (1.2, 1.3 ou 1.4) des deux OH, et l'on connaît en effet trois composés isomériques de la formule $C^6H^6O^2$.

Pour les homologues supérieurs la théorie prévoit un nombre plus considérable d'isomères, mais l'étude de ces corps est à peine ébauchée.

Préparation. 1° On obtient les phénols diatomiques en fondant les sels de potassium des acides sulfoconjugués des hydrocarbures monochlorés avec la potasse. (A. Oppenheim et G. Vogt.)

$$C^6H^4 \begin{cases} Cl \\ SO^3K \end{cases} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\} O\right) = \begin{matrix} SO \\ K^2 \end{matrix}\Big\} O^2 + \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\Big\} + C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Chlorophényl-sulfite de potassium. — Potasse. — Sulfite de potassium. — Chlorure de potassium. — Phénol diatomique (Résorcine).

Cette réaction se passe en deux phases ; dans la première il se produit du phénol chloré $C^6H^4 \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$, qui se saponifie ensuite sous l'influence d'un excès de potasse.

2° On peut remplacer dans la réaction précédente l'acide chlo*rosulfo*conjugué par l'acide disulfoconjugué de l'hydrocarbure non *chloré*,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}SO^3K\\SO^3K\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}SO\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Phénylène-disulfite de potassium. — Potasse. — Sulfite de potassium. — Résorcine.

3° On obtient aussi certains phénols diatomiques par le dédoublement de produits naturels ; ainsi l'orcine résulte du dédoublement de l'acide orsellique.

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CH^3\\(OH)^2\end{matrix}\right. = CO^2 + C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\(OH)^2\end{matrix}\right.$$

Acide orsellique. — Anhydride carbonique. — Orcine.

Propriétés des phénols diatomiques. On retrouve dans les phénols diatomiques toutes les propriétés qui se rencontrent dans les phénols monatomiques, seulement toutes les réactions que ces derniers peuvent subir une fois, les diphénols les peuvent subir deux fois. Nous n'insisterons donc pas davantage sur ces propriétés.

Les diphénols s'oxydent beaucoup plus facilement que les phénols monatomiques, surtout en présence d'un alcali, dans ce cas ils absorbent en général directement l'oxygène de l'air ; les produits formés ne sont nullement en rapports simples avec les phénols, qui leur ont donné naissance, ce sont des produits de condensation moléculaire avec perte d'hydrogène et d'eau. Ces matières sont toujours fortement colorées.

Il existe cependant une classe de diphénols qui subissent une oxydation très-simple : en perdant H^2 ils se convertissent en quinones. (Voy. *Appendice aux Phénols polyatomiques.*

$$C^6H^4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^4<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>$$

Hydroquinone. — Oxygène. — Eau. — Quinone.

Phénols diatomiques connus. On connaît :

1° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O^2$:

			Points d'ébullition.	Points de fusion.
Hydroquinone	$C^6H^6O^2 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$		—	177°,5
Oxyphénol (pyrocatéchine)			245°	112°
Résorcine			271°	99°
Orcine	$C^7H^8O^2 = C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\OH\end{matrix}\right.$		290°	86°
Homopyrocatéchine			—	—

		Points d'ébullition.	Points de fusion.
Bêta-orcine	$C^8H^{10}O^2 = C^8H^8\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	—	—

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-12}O^2$:

Oxynaphtol	$C^{10}H^8O^2 = C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	—	—
Hydronaphtoquinone		—	—

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-14}O^2$:

Diphénol (de Barth)	$C^{12}H^{10}O^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^4.OH\\C^6H^4.OH\end{matrix}\right.$	345°	liquide

PHÉNOLS TRIATOMIQUES.

Les phénols triatomiques renferment trois oxhydryles OH substitués dans le noyau d'un hydrocarbure.

On n'en connaît qu'un petit nombre.

Le pyrogallol $C^6H^6O^3 = C^6H^3(OH)^3$ s'obtient synthétiquement par la fusion du sel de potassium de l'acide chlorophénol-sulfureux avec la potasse.

$$\underset{\text{Chlorophénol-sulfite de potassium.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}Cl\\SO^3K\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Chlorure. de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sulfite de potassium.}}{\left.\begin{matrix}SO\\K^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

On le prépare dans les arts par la distillation de l'acide gallique.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3}$$

Il fond à 115°; il est employé en photographie, où il sert à développer l'image négative.

La phloroglucine $C^6H^6O^3 = C^6H^3(OH)^3$, isomère du pyrogallol, prend naissance lorsqu'on fond un grand nombre de produits naturels (phlorétine, acide morintannique, catéchine, kino et d'autres gommes-résines, lutéoline, bois-jaune, etc.) avec la potasse.

La phloroglucine cristallise en prismes rhomboïdaux durs, renfermant deux molécules d'eau de cristallisation qui se dégagent à 100° ; à l'état anhydre elle fond à 220°.

*La trioxy*naphtaline $C^{10}H^8O^3 = C^{10}H^5(OH)^3$, qu'on obtient en hy-

drogénant l'oxynaphtoquinone ; c'est un corps peu stable, qui possède des propriétés réductrices énergiques.

Jusqu'ici on ne connaît pas de phénol d'une atomicité supérieure à trois.

Appendice aux phénols polyatomiques.

Quinones. Les quinones doivent être considérées comme des produits d'oxydation de certains phénols diatomiques.

$$\underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4O^2}$$

M. Graebe admet que, dans la quinone, les deux atomes d'oxygène diatomiques O^2 qui remplacent dans la benzine seulement H^2 et non H^4, sont unis au carbone chacun par une atomicité, et que la seconde atomicité se trouve saturée par l'autre atome d'oxygène voisin, comme l'exprime la formule.

$$C^6H^4O^2 = C^6H^{4''}\left\langle\begin{matrix}O''\\|\\O''\end{matrix}\right. \quad \text{ou} \quad C^6H^{4''}\left\langle\begin{matrix}O''\\O''\end{matrix}\right\rangle$$

La quinone contient donc le groupement $(O^2)'' = (O'' - O'')''$; cette formule de constitution rend en effet compte de toutes les réactions de ce corps.

Dans la série benzénique, on connaît des composés homologues de la quinone, et dans les autres séries isologues, des substances qui offrent des réactions parallèles à celles de la quinone.

On a réuni tous ces corps dans un groupe et on les a désignés par le nom générique de *quinones*. Tous contiennent probablement le groupement $(O^2)''$.

1° On obtient la quinone en soumettant l'acide quinique (acide qui existe dans les quinquinas) à l'action des agents oxydants.

$$\underset{\text{Acide quinique.}}{C^7H^{12}O^6} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4O^2}$$

2° Elle se forme par oxydation de l'hydroquinone.

$$\underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O''\\O''\end{matrix}\right\rangle}$$

Comme on a préparé l'hydroquinone synthétiquement en traitant l'ortho-iodophénol $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\I\end{matrix}\right.$ par la potasse, la synthèse de la quinone est faite.

3° Elle prend encore naissance lorsqu'on oxyde l'α-phénylènediamine par un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu.

$$\underset{\text{α-Phénylène-diamine.}}{C^6H^4<\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} + \underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4<\begin{matrix}O''\\O''\end{matrix}>}$$

4° Certains carbures d'hydrogène aromatiques, l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène, le chrysène, etc., donnent directement la quinone correspondante lorsqu'on les oxyde par l'acide chromique.

$$\underset{\text{Anthracène.}}{C^{14}H^{10}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^3} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Anthraquinone.}}{C^{14}H^8<\begin{matrix}O''\\O''\end{matrix}>}$$

5° On obtient un grand nombre de quinones chlorées, en oxydant les hydrocarbures aromatiques, les phénols ou d'autres dérivés aromatiques, par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique.

On a ainsi préparé le chloranile ou quinone perchlorée $C^6Cl^4(O^2)''$, la naphtoquinone bichlorée $C^{10}H^4Cl^2(O^2)''$, l'oxynaphtoquinone monochlorée $C^{10}H^4Cl\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\OH\end{matrix}\right.$, etc.

Propriétés des quinones. 1° Les quinones, sous l'influence des corps réducteurs (acide sulfureux, poudre de zinc et soude caustique, etc.), fixent directement H^2, et se transforment en hydroquinones; dans cette réaction le groupe $(O^2)''$ des quinones fournit simplement deux oxhydryles $\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)$, les hydroquinones sont, en effet, des diphénols.

$$\underset{\text{Quinone.}}{C^6H^4<\begin{matrix}O''\\O''\end{matrix}>} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Hydroquinone.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

Lorsqu'on traite les quinones par une quantité insuffisante d'un réducteur, les deux atomes d'hydrogène se fixent sur deux molécules de quinone, et l'on obtient les quinhydrones, qui sont des produits de condensation.

$$\begin{matrix} C^6H^4 < {O'' \atop O''} > \\ C^6H^4 < {O'' \atop O''} > \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C^6H^4 < {OH \atop O''} > \\ C^6H^4 < {O'' \atop OH} > \end{matrix}$$

Deux molécules de quinone. — Hydrogène. — Quinhydrone ou hydroquinone verte.

Par une action ultérieure de l'hydrogène la quinhydrone se dédouble en deux molécules d'hydroquinone.

2° Les quinones distillées avec la poudre de zinc régénèrent l'hydrocarbure dont elles dérivent.

$$C^{14}H^8(O^2)'' + Zn^3 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = 3ZnO + C^{14}H^{10}$$

Anthraquinone. — Zinc. — Eau. — Oxyde de zinc. — Anthracène.

3° Le perchlorure de phosphore, à une température élevée, convertit les quinones en hydrocarbures trichlorés ; la réaction se passe en deux phases : dans la première, les deux atômes d'oxygène sont enlevés et remplacés par Cl^2, seulement il se produit en même temps du chlore libre qui transforme le dérivé bichloré, par voie de substitution, en hydrocarbure trichloré.

1° $$C^6H^4 < {O'' \atop O''} > + 2PCl^5 = 2PCl^3O + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} + C^6H^4Cl^2$$

Quinone. — Perchlorure de phosphore. — Oxychlorure de phosphore. — Chlore. — Bichlorobenzine.

2° $$C^6H^4Cl^2 + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + C^6H^3Cl^3$$

Bichlorobenzine. — Chlore. — Acide chlorhydrique. — Trichlorobenzine.

4° Dans les quinones on peut remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène par du chlore ou du brome ; ces produits de substitution se forment lorsqu'on traite directement les quinones par les halogènes. Le chlore ou le brome des quinones substituées n'est pas combiné aussi intimement que dans les hydrocarbures substitués et peut être éliminé par voie de double décomposition.

Ainsi la quinone perchlorée (chloranile) donne de la dioxyquinone bichlorée (anciennement acide chloranilique), lorsqu'on la traite par la potasse.

$$C^6Cl^4(O^2)'' + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\right) + C^6Cl^2 \left\{\begin{matrix} (O^2)'' \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Perchloroquinone. — Potasse. — Chlorure de potassium. — Bichlorodioxyquinone.

En vertu d'une réaction entièrement analogue, l'anthraquinone bibromée fournit la bioxyanthraquinone (alizarine) sous l'influence de la potasse.

$$\underset{\text{Bibromo-anthraquinone.}}{C^{14}H^6Br^2(O^2)''} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Alizarine.}}{C^{14}H^6\left\{\begin{matrix}(O^2)''\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

On a préparé un grand nombre d'oxyquinones engendrées par des réactions analogues.

Nos connaissances sur les quinones se sont beaucoup élargies par les beaux travaux de M. Graebe; grâce à ses découvertes dans les séries de la quinone ordinaire et de la naphtoquinone, ce chimiste a pu établir la formule, faire la synthèse de l'alizarine, ce principe colorant de la garance qui est d'un emploi si multiple en teinture. Une grande industrie s'est créée, on fabrique aujourd'hui de l'alizarine artificielle, et il est à prévoir que dans un avenir peu éloigné, la culture de la garance sera complétement abandonnée.

Quinones et oxyquinones connues. On connaît :

1° *Dans la série de la benzine* C^6H^6.

	Points de fusion.
Quinone $C^6H^4(O^2)''$	115°,5
et des dérivés chlorés de la dioxyquinone inconnue.	

2° *Dans la série du toluène* $C^6H^5.CH^3$.

Des dérivés chlorés de la toluquinone $C^6H^3(CH^3)(O^2)''$ inconnue	—

3° *Dans la série du cymène* $C^6H^4(C^3H^7)(CH^3)$.

Thymoquinone $C^{10}H^{12}(O^2)''$	45°,5
Oxythymoquinone $C^{10}H^{11}(OH)(O^2)''$	187°
Dioxythymoquinone $C^{10}H^{10}(OH)^2(O^2)''$	—
Thymodiquinone $C^{10}H^{10}(O^2)''(O^2)''$	—

4° *Dans la série de la naphtaline* $C^{10}H^8$.

Naphtoquinone $C^{10}H^6(O^2)''$	—
Oxynaphtoquinone $C^{10}H^5(OH)(O^2)''$	—
Dioxynaphtoquinone (naphtazarine) $C^{10}H^4(OH)^2(O^2)''$	—
*Trioxy*naphtoquinone $C^{10}H^3(OH)^3(O^2)''$	—

5° *Dans la série de l'anthracène* $C^{14}H^{10}$.

	Points de fusion.
Anthraquinone $C^{14}H^{8}(O^{2})''$	273°
Oxyanthraquinone $C^{14}H^{7}(OH)(O^{2})''$	—
Dioxyanthraquinone (alizarine) $C^{14}H^{6}(OH)^{2}(O^{2})''$	—
Dioxyanthraquinone (acide chrysophanique) $C^{14}H^{6}(OH)^{2}(O^{2})''$	—
Trioxyanthraquinone (purpurine) $C^{14}H^{5}(OH)^{3}(O^{2})''$	—
Hexa-oxyanthraquinone (acide rufigalliq.) $C^{14}H^{2}(OH)^{6}(O)^{2''}$	—

6° *Dans la série du phénanthrène* $C^{14}H^{10}$.

Phénanthraquinone $C^{14}H^{8}(O^{2})''$	198°

7° *Dans la série du pyrène* $C^{16}H^{10}$.

Pyraquinone $C^{16}H^{8}(O^{2})''$	—

8° *Dans la série du chrysène* $C^{18}H^{12}$.

Chrysoquinone $C^{18}H^{10}(O^{2})''$	—

ALCOOLS AROMATIQUES.

Les alcools de la série aromatique résultent de la substitution de l'oxhydryle OH à un atome d'hydrogène dans une ou plusieurs chaînes latérales des hydrocarbures aromatiques. La benzine ne renfermant pas de chaînes latérales, ne pourra donner d'alcool ; dans le toluène $C^{6}H^{5} - CH^{3}$ cette substitution est possible une fois, et il se formera un alcool monatomique primaire $C^{6}H^{5} - CH^{2}.OH$; la diméthylbenzine fournira un alcool monatomique $C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\CH^{2}.OH\end{matrix}\right.$ et un alcool diatomique $C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}CH^{2}.OH\\CH^{2}.OH\end{matrix}\right.$; la triméthylbenzine pourra engendrer un alcool monatomique, un alcool diatomique et un alcool triatomique, etc.

Tous ces composés sont des alcools primaires, et les hydrocarbures aromatiques qui contiennent des groupes CH^{3} pour chaînes latérales ne peuvent pas fournir d'alcools secondaires.

On conçoit aussi l'existence d'alcools dérivés d'hydrocarbures avec des chaînes latérales plus compliquées, éthyle $CH^{2} - CH^{3}$, propyle $CH^{2} - CH^{2} - CH^{3}$, etc.; et suivant que la substitution de OH aura lieu dans le groupe terminal CH^{3} ou dans les groupes intermédiaires CH^{2}, on obtiendra des alcools primaires ou des alcools se-

condaires. Ainsi l'éthylbenzine donnera deux alcools monatomiques isomères entre eux et avec l'alcool correspondant à la diméthylbenzine.

C^6H^5	C^6H^5	CH^3
|	|	|
CH^2	$CH.OH$	C^6H^4
|	|	|
$CH^2.OH$	CH^3	$CH^2.OH$
Alcool primaire corresp. à l'éthylbenzine.	Alcool secondaire corresp. à l'éthylbenzine.	Alcool corresp. à la diméthylbenzine.

L'éthylbenzine pourra aussi fournir un alcool diatomique, isomérique avec le glycol correspondant à la diméthylbenzine; de même on pourra dériver un alcool triatomique de la propylbenzine, etc.

		C^6H^5
C^6H^5	$CH^2.OH$	|
|	|	$CH.OH$
$CH.OH$	C^6H^4	|
|	|	$CH.OH$
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	|
		$CH^2.OH$
Glycol corresp. à l'éthylbenzine.	Glycol corresp. à la diméthylbenzine.	Alcool triatomique corresp. à la propylbenzine.

On conçoit aussi l'existence d'alcools non saturés aromatiques, mais on les connaît à peine.

La théorie prévoit donc un nombre très-considérable d'alcools isomériques; en fait, on est loin de connaître tous ces composés, mais on a préparé certains alcools types, et ces expériences ne permettent pas de douter qu'on ne parvienne un jour à obtenir tous les isomères indiqués par la théorie.

ALCOOLS MONATOMIQUES.

Préparation. 1° On les obtient en faisant passer du chlore ou des vapeurs de brome dans les vapeurs d'un hydrocarbure aromatique, et transformant le chlorure ou bromure formé en alcool correspondant au moyen de l'acétate d'argent (ou de potassium) et de la potasse (*voy.* t. II, p. 77).

$$1^\circ \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.Cl\end{matrix}\right.$$

Diméthylbenzine. Chlore. Acide chlorhydrique. Chlorure de tolyle.

$$2^\circ\ C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.OC^2H^3O\end{matrix}\right.$$

Chlorure de tolyle. — Acétate de potassium. — Chlorure de potassium. — Acétate de tolyle.

$$3^\circ\ C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.OC^2H^3O\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$$

Acétate de tolyle. — Potasse. — Acétate de potassium. — Alcool tolylique.

2° On chauffe le chlorure de l'alcool à une température élevée en vase clos, avec une grande quantité d'eau, ou mieux avec de l'eau et de l'hydrate de plomb (ce dernier est destiné à fixer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure qu'il se forme).

$$C^6H^5-CH^2Cl + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6H^5-CH^2.OH$$

Chlorure de benzyle. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Alcool benzylique.

3° On traite l'aldéhyde correspondant à l'alcool par l'hydrogène naissant.

$$C^6H^5-CHO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = C^6H^5-CH^2.OH$$

Aldéhyde benzoïque. — Hydrogène. — Alcool benzylique.

Ou bien on fait agir la potasse alcoolique sur l'aldéhyde ; il se forme un sel de potassium de l'acide correspondant à cette aldéhyde, ainsi que l'alcool de la même série.

$$2(C^6H^5-CHO) + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^6H^5-CO^2K + C^6H^5-CH^2.OH$$

Aldéhyde benzoïque. — Potasse. — Benzoate de potassium. — Alcool benzylique.

Propriétés. Les alcools monatomiques primaires aromatiques contiennent le groupe $CH^2.OH$, qui existe également dans les alcools de la série grasse ; ce groupe peut se modifier sous l'influence des différents réactifs comme nous l'avons vu se modifier dans les alcools de la série grasse, et nous pourrions presque répéter ici ce que nous avons dit au chapitre des alcools monatomiques et aux éthers (t. II, p. 78 et suivantes).

Ainsi les alcools aromatiques donnent par l'oxydation d'abord une aldéhyde, ensuite un acide.

$$C^6H^5-CH^2.OH + O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^5-CHO$$

Alcool benzylique. — Oxygène. — Eau. — Aldéhyde benzoïque.

$$C^6H^5-CH^2.OH + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^5-CO.OH$$

Alcool benzylique. — Oxygène. — Eau. — Acide benzoïque.

Traités par les acides ils donnent des éthers.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.Cl\end{matrix}\right.$$

Alcool tolylique. — Acide chlorhydrique. — Eau. — Chlorure de tolyle.

Alcools monatomiques connus. On connaît :

	Points d'ébullition.
1° *Dans la série* $C^nH^{2n-6}O$.	
Alcool benzylique $C^7H^8O = C^6H^5 - CH^2.OH$.	206°
Alcool métatolylique (1.3) (dérivé du métaxylène) $C^8H^{10}O = C^6H^4(CH^3)CH^2.OH$. . . . . fond à 59°.	217°
Alcool cuminique $C^{10}H^{14}O = C^6H^4(C^3H^7)CH^2.OH$.	243°
Alcool sycocérylique $C^{18}H^{30}O = C^{17}H^{27} - CH^2.OH$ fond à 90°	—
2° *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O$.	
Alcool cinnamique (syn. styrone, alcool phénylallylique) $C^9H^{10}O = C^6H^5 - CH = CH - CH^2.OH$. . . . fond à 33°.	250°
Alcool cholestérique $C^{26}H^{44}O = C^{26}H^{43}.OH$. . . fond à 137°	—

On connaît aussi un alcool secondaire aromatique dérivé de l'éthylbenzine ; c'est l'alcool phényléthylique qui a pour formule :

$$C^8H^{10}O = C^6H^5 - CH.OH - CH^3.$$

Il se forme lorsqu'on traite l'éthylbenzine par le brome à l'ébullition et qu'on convertit le chlorure qui prend naissance, par l'acétate d'argent en acétate, qu'on saponifie finalement par la potasse.

$$\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH^2\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH.Br\\|\\CH^3\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH.OH\\|\\CH^3\end{matrix}$$

Éthylbenzine. — Bromure de phényléthyle. — Alcool phényléthylique.

On obtient le même alcool, qui bout à 203°, en hydrogénant l'acétone méthylphénylique, en solution dans l'alcool faible, au moyen de l'amalgame de sodium.

$$\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\!>CO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\!>CH.OH$$

Méthylphényl acétone. — Hydrogène. — Alcool phényléthylique.

Soumis à l'oxydation, cet alcool régénère la méthylphénylacétone.

ALCOOLS DIATOMIQUES

De tous les glycols aromatiques prévus par la théorie, on n'en connaît qu'un, c'est le tollylène-glycol $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.OH \\ CH^2.OH \end{matrix}$, dont la découverte est due à M. E. Grimaux.

On l'obtient en traitant le paraxylène (1.4) par quatre atomes de brome à l'ébullition, et chauffant le dibromure formé, avec trente fois son poids d'eau à 180°.

$$1^\circ\ \underset{\text{Paraxylène.}}{C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}} + \underset{\text{Brome.}}{2\left(\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bibromure de tollylène.}}{C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.Br \\ CH^2.Br \end{matrix}}$$

$$2^\circ\ \underset{\text{Bibromure de tollylène.}}{C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.Br \\ CH^2.Br \end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Tollylène-glycol.}}{C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.OH \\ CH^2.OH \end{matrix}}$$

C'est un corps cristallisé en aiguilles blanches qui fondent à 112° et qui se dissolvent dans l'eau.

Vis-à-vis des réactifs il se comporte comme les glycols de la série grasse; les oxydants le convertissent en acide téréphtalique, diatomique et dibasique $C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$; il fait la double décomposition avec les acides et donne des éthers résultant de la substitution de deux radicaux acides aux deux atomes d'hydrogène des oxhydryles. Le glycol tollylénique fournit avec les hydracides des combinaisons halogènes de son radical, tandis que, pour les glycols de la série grasse, la réaction s'arrête lorsqu'un seul OH a été remplacé par l'élément halogène; le second OH des glycols gras ne peut être enlevé que par les chlorures ou bromures de phosphore.

$$\underset{\text{Tollylène-glycol.}}{C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.OH \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Chlorure de tollylène.}}{C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.Cl \\ CH^2.Cl \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Glycol ordinaire.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} + \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.Cl \end{matrix}}$$

Parmi les glycols on peut aussi ranger l'*hydrobenzoïne* $C^{14}H^{14}O^2$ qui se forme en même temps que l'alcool benzylique, dans l'hy-

drogénation de l'aldéhyde benzoïque. Comme M. Grimaux l'a fait remarquer le premier, ce corps se comporte comme un glycol et doit avoir la formule de constitution

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH.OH \\ | \\ C^6H^5-CH.OH \end{array}$$

qui est celle d'uu glycol secondaire. Le radical diatomique de ce glycol n'est autre que le stilbène $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$, et au moyen de l'acétate d'argent et de la potasse on a pu convertir le bibromure de stilbène en hydrobenzoïne.

On connaît l'anhydride de ce glycol $\left.\begin{array}{l} C^6H^5-CH \\ | \\ C^6H^5-CH \end{array}\right\rangle O^2$, qui est la désoxybenzoïne, et ses deux produits d'oxydation, un acétone-alcool, la benzoïne $\begin{array}{l} C^6H^5-CO \\ | \\ C^6H^5-CH.OH \end{array}$ et une diacétone, le benzile $\begin{array}{l} C^6H^5-CO \\ | \\ C^6H^5-CO \end{array}$.

ALCOOLS TRIATOMIQUES.

On n'en connaît qu'un, la stycérine $C^9H^{12}O^3$, que M. Grimaux a préparé en fixant deux atomes de brome sur l'alcool cinnamique et décomposant le bibromure de cet alcool, qui est l'analogue du bichlorure d'alcool allylique (t. II, p. 81), par beaucoup d'eau.

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH^2.OH \end{array} + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}O\right) = 2\left(\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\Big\}\right) + \begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Bibromure d'alcool cinnamique. — Eau. — Acide bromhydrique. — Stycérine. (Alcool triatomique).

C'est un composé une fois alcool primaire et deux fois alcool secondaire. On a préparé un grand nombre d'éthers de ce corps, qui sont tout à fait analogues aux dérivés éthérés de la glycérine.

ALPHÉNOLS

A côté des phénols et des alcools aromatiques vient se placer *une classe* de composés diatomiques qui appartiennent à une fonc-

tion mixte, qui sont à la fois alcools et phénols, et auxquels M. Grimaux a donné le nom d'*alphénols*.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\H\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Alcool benzylique. — Phénol crésylique. — Alphénol du toluène.

Ces composés sont encore peu connus ; on a étudié la saligénine (alphénol salicylique) $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right.$, qui se forme dans le dédoublement de la salicine, glucoside contenu dans l'écorce du saule, sous l'influence de certains ferments.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.O.C^6H^7O(OH)^4\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = C^6H^7O(OH)^5 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Salicine. — Eau. — Glucose. — Saligénine.

C'est un corps cristallisé en tables rhombiques, fusibles à 82° ; que le chlorure ferrique colore en bleu foncé et qui sous l'influence des oxydants fournit d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide salicylique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Saligénine. — Aldéhyde salicylique. — Acide salicylique.

On doit ranger dans la même classe l'alcool anisique $C^8H^{10}O^2 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OCH^3\end{matrix}\right.$, qui n'est autre que l'éther monométhylique de l'alphénol paroxybenzoïque, isomérique avec l'alphénol salicylique.

Par oxydation, il fournit d'abord de l'aldéhyde anisique (aldéhyde méthylparoxybenzoïque) et puis de l'acide anisique (acide méthylparoxybenzoïque).

AMINES AROMATIQUES.

A chacune des deux classes d'hydrates aromatiques, aux alcools et aux phénols, correspondent des amines, comme il correspond des amines aux alcools de la série grasse. Nous étudierons séparément ces deux classes de corps.

AMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS

Il est probable qu'on pourra obtenir ces amines aromatiques par tous les procédés que nous avons indiqués aux amines de la série

grasse (t. II, p. 201 et suiv.). On les a préparées jusqu'ici par deux de ces modes d'obtention :

1° En traitant les éthers cyanhydriques par l'hydrogène naissant. (Mendius.)

$$\underset{\text{Cyanure de phényle ou benzonitrile.}}{C^6H^5-CAz} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Benzylamine.}}{C^6H^5-CH^2.AzH^2}$$

2° En faisant agir l'ammoniaque en solution alcoolique sur le chlorure ou bromure de l'alcool dont on veut obtenir l'amine.

$$\underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{C^6H^5-CH^2.Cl} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}A\right)} = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Benzylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5-CH^2\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

Ce dernier procédé est identique à celui de M. Hofmann ; comme dans la série grasse, il fournit non-seulement la monamine primaire, mais aussi les amines secondaires et tertiaires (t. II, p. 205).

Quant aux propriétés de ces amines, nous n'aurions pour ainsi dire qu'à répéter ce que nous avons dit sur les propriétés des amines de la série grasse ; nous nous contenterons de noter que les amines aromatiques possèdent des propriétés basiques moins prononcées et qu'on n'a pas encore préparé des sels d'ammoniums quaternaires.

On ne connaît pas davantage des amines dérivées des alcools polyatomiques de la série aromatique.

AMINES DÉRIVÉES DES PHÉNOLS MONATOMIQUES

Les radicaux des phénols monatomiques étant monatomiques, les amines de cette classe dérivent toujours d'une seule molécule d'ammoniaque. Elles peuvent être primaires, secondaires et tertiaires.

Monamines primaires. Préparation. 1° On traite les dérivés mononitrés des hydrocarbures aromatiques par l'hydrogène naissant ; le dérivé nitré se convertit presque intégralement en amine.

$$CH^3-C^6H^4(AzO^2) + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}) = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O) + \left.\begin{matrix}CH^3-C^6H^4\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Nitrotoluène. Hydrogène. Eau. Toluidine ou crésylamine.

$$C^{10}H^7.AzO^2 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}) = 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O) + \left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Nitronaphtaline. Hydrogène. Eau. Naphtylamine.

Les corps réducteurs que l'on met en œuvre peuvent être très-divers. Tantôt c'est le sulfhydrate d'ammonium en solution alcoolique : dans ce cas, l'ammoniaque devient libre, le soufre se dépose et l'hydrogène naissant produit la réaction indiquée ; tantôt c'est l'acide iodhydrique dont l'iode devient libre ; tantôt c'est l'hydrogène développé par l'amalgame de sodium ; tantôt c'est l'étain et l'acide chlorhydrique, tantôt enfin, le fer et l'acide acétique.

Ce procédé, qui est dû à Zinin, est le seul qu'on emploie pour la préparation des amines aromatiques ; il est toujours très-facile d'obtenir un dérivé nitré de l'hydrocarbure et la transformation du corps nitré en amine ne présente aucune difficulté. C'est par ce procédé qu'on fabrique industriellement les immenses quantités d'aniline et de bases homologues qui servent à l'obtention des belles matières colorantes connues sous le nom de *couleurs d'aniline*.

On obtient encore les amines dans la distillation sèche de certaines amides acides (acides amidés) appartenant à des séries supérieures.

$$C^6H^4(AzH^2)CO^2H = CO^2 + C^6H^5(AzH^2)$$

Acide amidobenzoïque. Anhydride carbonique. Phénylamine. (Aniline).

3° Plusieurs amines existent dans le goudron de houille.

4° Jusqu'ici on n'a pas encore transformé directement les phénols en amines ; on ne peut les obtenir par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures ou bromures des radicaux phénoliques, car ceux-ci sont d'une indifférence remarquable vis-à-vis des réactifs et ne sont nullement attaqués par l'ammoniaque. Mais nous avons vu que les chlorures phénoliques deviennent de plus en plus aptes à échanger leur chlore contre d'autres radicaux, au fur et à mesure qu'on introduit par substitution un plus grand nombre de groupes AzO^2 dans leur molécule ; les chlorures et bromures de phényle nitrés, traités par l'ammoniaque, donnent en effet des

anilines nitrées et du chlorure d'ammonium, ils se comportent donc comme les composés haloïdes des radicaux alcooliques.

$$C^6H^5(AzO^2)^2Cl + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}AzH^2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^6H^5(AzO^2)^2\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorure de phényle dinitré. — Ammoniaque. — Chlorure d'ammonium. — Phénylamine dinitrée.

Propriétés. 1° Les amines existent sous plusieurs modifications isomériques, dont le nombre est aussi grand que le nombre des phénols isomères auxquels les amines correspondent. Ces isoméries sont dues aux différences dans les positions relatives du groupe AzH^2 et des autres chaînes latérales des carbures d'hydrogène fondamentaux. Dans la série du toluène, par exemple, on connaît les trois toluidines ou crésylamines prévues par la théorie et qui correspondent aux trois crésylols.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}(CH^3)_1\\(AzH^2)_2\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}(CH^3)_1\\(AzH^2)_3\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}(CH^3)_1\\(AzH^2)_4\end{matrix}\right.$$

Orthotoluidine. (Pseudotoluidine). (1. 2.) — Métatoluidine. (1. 3.) — Paratoluidine. (Toluidine solide). (1. 4.)

2° Elles sont très-peu solubles dans l'eau et offrent des propriétés basiques beaucoup plus faibles que les amines de la série grasse ; leur réaction est très-faiblement alcaline ; elles fixent directement une molécule d'un acide minéral ou organique monatomique en donnant des sels définis, qui pour la plupart sont cristallisables. Ces sels s'unissent à un grand nombre de sels minéraux et forment des sels doubles.

3° Sous l'influence des oxydants (chlorure de chaux, acide nitrique, acide chromique, acide arséniqne, perchlorure d'étain) en solution ou à sec, elles donnent des colorations très-intenses, qui varient d'une base à l'autre et qui se produisent aussi avec des mélanges de bases. Ces produits d'oxydation résultent de condensations moléculaires avec perte d'hydrogène. Plusieurs d'entre eux présentent des teintes très-belles, et ont trouvé une application industrielle ; les réactions qui leur donnent naissance sont très-compliquées, et nous nous contenterons de citer celle qui fournit la rosaniline, dans l'oxydation d'un mélange d'aniline et de toluidine

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) + O^3 = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}C^6H^{4''}\\(C^7H^{6''})^2\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$$

Aniline. — Toluidine. — Oxygène. — Eau. — Rosaniline.

La rosaniline est donc une triamine ; elle se combine avec les acides et donne des sels. Chose curieuse, la base libre est incolore, tandis que ses sels présentent une magnifique couleur rouge ; le monochlorhydrate est la *fuchsine* du commerce.

Par voie de substitution on peut remplacer les trois atomes d'hydrogène typique que contient encore la rosaniline, par trois molécules d'un radical alcoolique ou phénylique, et on obtient ainsi d'autres amines qui possèdent de magnifiques couleurs violettes ou bleues, la triméthyl-rosaniline est un violet (violet Hofmann), la triphénylrosaniline un bleu (bleu de Lyon), etc.

4° Lorsqu'on fait agir l'acide azoteux sur une solution alcoolique d'une amine aromatique, l'atome d'azote de cet acide se substitue à trois atomes d'hydrogène dans deux molécules de l'amine.

$$\underset{\text{Deux molécules d'aniline.}}{\begin{matrix} C^6H^5-AzH^2 \\ C^6H^5-AzH^2 \end{matrix}} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{\begin{matrix} C^6H^5-Az \\ C^6H^5-AzH \end{matrix} > Az'''}$$

Ce dernier corps traité par les acides se dédouble en donnant un sel d'aniline et le sel d'un nouveau composé auquel on a donné le nom de diazobenzol

$$\underset{\text{Diazoamidobenzol.}}{\begin{matrix} C^6H^5-Az \\ C^6H^5-AzH \end{matrix} > Az'''} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Bromhydrate d'aniline.}}{C^6H^5-AzH^2.HBr}$$

$$+ \underset{\text{Bromure de diazobenzol.}}{C^6H^5-Az=Az-Br}$$

On peut obtenir plus facilement le nitrate de diazobenzol, en soumettant le nitrate d'aniline arrosé de peu d'eau, à l'action de l'acide azoteux

$$\underset{\text{Nitrate d'aniline.}}{C^6H^5-AzH^2-HAzO^3} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right)}$$

$$+ \underset{\text{Nitrate de diazobenzol.}}{C^6H^5-Az=Az-AzO^3}$$

Le nitrate peut être converti en différents autres sels par remplacement du reste acide AzO^3 par d'autres groupes acides ; on peut aussi préparer l'hydrate correspondant $C^6H^5-Az=Az-OH$, mais il est excessivement instable, et se décompose spontanément au bout de très-peu de temps. Le diazobenzol se combine aussi

avec les bases; on connaît le sel de potassium $C^6H^5-Az=Az-\bar{O}K$.

Griess, qui a découvert ces composés intéressants, les a désignés sous le nom de corps diazoïques, parce qu'ils contiennent deux atomes d'azote soudés l'un à l'autre par deux atomicités. On connaît des composés analogues au diazobenzol dérivés des homologues et isologues de l'aniline.

Les corps diazoïques peuvent fixer directement deux atomes de brome et fournir des perbromures saturés.

$$\underset{\text{Bromure de diazobenzol.}}{C^6H^5-Az=AzBr} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Perbromure de diazobenzol.}}{C^6H^5-AzBr-AzBr^2}$$

Les composés diazoïques sont en général très-peu stables et détonent souvent par le choc ou par la chaleur. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, ils perdent leur azote et donnent le phénol correspondant au radical qu'ils contiennent

$$\underset{\text{Sulfate acide de diazobenzol.}}{C^6H^5-Az=Az-SO^4H} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}\bar{H}\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Phénol.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Les chlorures, bromures ou iodures des corps diazoïques donnent, lorsqu'on chauffe leur dissolution, de l'azote et un composé haloïde de leur radical phénolique.

$$\underset{\text{Bromure de diazotoluol.}}{CH^3-C^6H^4-Az=AzBr} = \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Bromure de crésyle. (Toluène bromé).}}{CH^3-C^6H^4-Br}$$

Le sulfate chauffé avec de l'alcool fournit l'hydrocarbure fondamental, en vertu de l'équation

$$\underset{\text{Sulfate de diazonaphtaline.}}{C^{10}H^7-Az=Az-SO^4H} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Azote.}}{\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} + \underset{\text{Naphtaline.}}{C^{10}H^8}$$

Les formules rationnelles des composés diazoïques que nous avons adoptées ont été établies par M. Kekulé; elles rendent compte, on le voit, de la façon la plus simple des réactions si variées et si intéressantes de ces corps.

5° Lorsqu'on soumet les monamines primaires à l'action simultanée de l'acide acétique et du protochlorure de phosphore, il se forme d'abord du chlorure d'acétyle, qui convertit une portion de

l'alcaloïde en une amide, laquelle renferme le radical acétyle et le radical primitivement contenu dans la monamine (Hofmann).

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Aniline. — Chlorure d'acétyle. — Acide chlorhydrique. — Phényl-acétamide.

Le protochlorure de phosphore agit ensuite sur le mélange de l'alcaloïde primaire non décomposé, et de l'amide formée dans la première phase de la réaction. Il s'élimine les éléments d'une molécule d'eau; l'oxygène est fourni par le radical acide, et l'un des deux H est fourni par une molécule de la monamine, l'autre l'étant par une molécule de l'amide. Le radical acide privé de O″ devient alors triatomique et soude les deux molécules en donnant naissance à une diamine :

$$\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^{3\prime\prime\prime}\\(C^7H^7)^2\\H\end{matrix}\right\}Az^2$$

Toluidine. — Crésyl acétamide. — Eau. — Éthényle-dicrésyl-diamine.

6° Les amines de cette classe, comme tous les composés aromatiques fournissent aisément des dérivés de substitution chlorés et bromés lorsqu'on les traite directement par le chlore ou le brome.

$$C^6H^5.AzH^2 + 3\left(\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^2Br^3.AzH^2$$

Aniline. — Brome. — Acide bromhydrique. — Aniline tribromée.

7° Chauffées avec de l'acide sulfurique ordinaire ou fumant, elles donnent des acides sulfo-conjugués

$$CH^3-C^6H^4.AzH^2 + SO^4H^2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CH^3-C^6H^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SO^3H\end{matrix}\right.$$

Toluidine. — Acide sulfurique. — Eau. — Acide toluidine-sulfureux.

$$C^6H^5.AzH^2 + 2SO^4H^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^6H^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SO^3H\\SO^3H\end{matrix}\right.$$

Aniline. — Acide sulfurique. — Eau. — Acide aniline-disulfureux. (disulfanilique).

8° Lorsqu'on traite une monamine primaire par l'iodure d'un radical alcoolique les deux corps s'unissent directement et il se forme l'*iodhydrate* d'une monamine secondaire.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}Az,HI$$

Aniline. Iodure de méthyle. Iodhydrate de méthylphénylamine.

Avec l'amine secondaire on obtient de la même manière l'ami tertiaire et enfin l'iodure d'un ammonium.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az,HI \qquad \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az,I$$

Iodhydrate de méthyl-éthyl-phénylamine. Iodure de méthyl-diéthyl-phényl ammonium.

9° Traitées par le potassium, les monamines aromatiques dégage de l'hydrogène et donnent des dérivés de substitution potassés.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\K\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Aniline. Potassium. Hydrogène. Aniline potassée.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\K\\K\end{matrix}\right\}Az$$

Aniline. Potassium. Hydrogène. Aniline dipotassée.

Monamines secondaires. Préparation. 1° On fait agir, haute température, le bromure d'un radical phénolique sur u amine primaire potassée

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\K\\H\end{matrix}\right\}Az + C^6H^5Br = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Phénylamine potassée. Bromure de phényle. Bromure de potassium. Diphénylamine.

2° On chauffe à 220-250° un sel d'une amine primaire avec u amine primaire (Ch. Girard et G. de Laire).

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorhydrate de phénylamine. Phénylamine. Chlorure d'ammonium. Diphénylamine.

$$\left.\begin{matrix}CH^3-C^6H^4\\H\\H\end{matrix}\right\}Az,HCl. + \left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH^3-C^6H^4\\C^{10}H^7\\H\end{matrix}\right\}A$$

Chlorhydrate de crésylamine. Naphtylamine. Chlorure d'ammonium. Crésyl-naphtylamine.

Propriétés. 1° Les monamines secondaires aromatiques sont insolubles dans l'eau et ne possèdent que des propriétés basiques très-faibles; elles se dissolvent dans les acides concentrés et forment des sels, mais dès qu'on ajoute de l'eau à la solution, les sels se dédoublent et l'amine se précipite.

2° Sous l'influence des oxydants, elles donnent souvent des colorations très-intenses et fort belles; les produits qui prennent naissance possèdent une constitution analogue à celle de la rosaniline.

3° Soumises à l'action de l'acide acétique et du protochlorure de phosphore, elles se comportent comme les amines primaires, seulement la diamine qui se forme ne renferme plus d'hydrogène typique

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^2H^{3\prime\prime\prime}\\C^6H^5\\(C^6H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Diphénylamine. Phényl-acétamide. Eau. Éthényle-triphényl-diamine.

4° Les chlorures acides et les iodures alcooliques les convertissent, les premiers en amides tertiaires, les seconds en amines tertiaires.

Monamines tertiaires. Elles sont peu connues. On les prépare en chauffant, à une haute température, les dérivés dipotassés des amines primaires avec les bromures des radicaux phénoliques.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\K\\K\end{matrix}\right\}Az + 2C^6H^5Br = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Az$$

Phénylamine dipotassée. Bromure de phényle. Bromure de potassium. Triphénylamine.

Ces amines ne possèdent plus de propriétés basiques; sous l'influence des oxydants elles produisent des colorations diverses.

AMINES DÉRIVÉES DES PHÉNOLS POLYATOMIQUES.

En appliquant aux phénols polyatomiques les considérations que nous avons développées aux amines des alcools diatomiques et triatomiques (t. II, p. 210 et p. 217), il est facile de voir qu'un phénol polyatomique, 1° en perdant un oxhydryle OH, laisse un résidu monatomique capable de se substituer à H dans le type ammoniaque simple et de produire des monamines, qui jouiront en

même temps de propriétés phénoliques ; 2° qu'en perdant deux groupes OH, il fournit un résidu diatomique, capable d'engendrer des diamines contenant encore des OH phénoliques ; enfin, qu'en perdant nOH un phénol n-atomique laissera son radical qui pourra se substituer dans le type ammoniaque n-fois condensé et produire des amines ne contenant plus d'oxydryles phénoliques.

De ces nombreux composés prévus par la théorie, on ne connaît qu'un petit nombre et seulement des amines primaires, c'est-à-dire dans lesquelles la substitution du résidu phénolique n'a été effectuée qu'une fois.

On peut exprimer d'une façon plus simple, mais identique au fond, le mode de dérivation de ces amines primaires, en disant que les OH d'un phénol polyatomique peuvent être remplacés successivement par des groupes monatomiques AzH^2.

Un exemple rendra mieux notre pensée.

$$C^6H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\AzH^2\end{matrix}\right. \qquad C^6H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. \qquad C^6H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Triphénol de la benzine. — Monamine et diphénol. — Diamine et phénol. — Triamine. (Triamidobenzine).

Ce remplacement des OH par AzH^2 ne peut pas se faire ici, comme dans la série grasse, car les différents bromures ou chlorures des phénols ne sont pas attaqués par l'ammoniaque ; ce n'est que par des moyens détournés qu'on arrive à préparer ces composés ; la méthode employée généralement consiste à partir d'un phénol dont l'atomicité égale le nombre d'oxydryles que devra renfermer l'amine qu'on veut obtenir, à introduire dans ce phénol par la substitution nitrée autant de groupes AzO^2 que l'amine en question devra contenir de restes AzH^2, et à réduire finalement par l'hydrogène naissant. Supposons par exemple qu'il s'agisse d'obtenir un corps de la seconde formule (monamine et diphénol) que nous avons donné plus haut : on traitera un diphénol de la benzine (la résorcine par exemple) par l'acide azotique et on la transformera ainsi en mononitrorésorcine qu'on réduira par l'étain et l'acide chlorhydrique

$$C^6H^{4\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\AzO^2\end{matrix}\right. \qquad C^6H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Résorcine. — Nitrorésorcine. — Amidorésorcine.

Ces composés comme tous les produits polysubstitués de la *benzine* existent sous plusieurs modifications isomériques.

Monamines. — Préparation. On les obtient en transformant par l'acide azotique un phénol en dérivé mononitré,

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Nitrophénol.}}{C^6H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

et réduisant celui-ci par l'étain et l'acide chlorhydrique,

$$\underset{\text{Nitrophénol.}}{C^6H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Amidophénol.}}{C^6H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

Ce sont généralement des composés cristallisables, solubles dans l'eau et formant avec les acides des sels définis. Récemment préparées ces monamines sont presque toujours incolores, mais elles brunissent rapidement à l'air ; sous l'influence des oxydants, elles prennent souvent des colorations très-intenses.

Diamines dérivées des phénols diatomiques. Elles ne contiennent plus d'oxydryles phénoliques. On les prépare : 1° En réduisant un hydrocarbure dinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Dinitrobenzine.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogène.}}{6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\substack{\text{Diamidobenzine.}\\ (\beta\text{ - Phénylène-diamine).}}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

2° En réduisant par l'hydrogène naissant une monamine nitrée.

$$\underset{\text{Aniline nitrée}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogene.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\alpha\text{ - Phénylène-diamine.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

3° En soumettant un acide amidé appartenant à la série supérieure d'un degré à celle dont on veut préparer la diamine, à la distillation sèche, seul ou mélangé de baryte.

$$\underset{\text{Acide diamidobenzoïque.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} = \underset{\substack{\text{Anhydride}\\\text{carbonique.}}}{CO^2} + \underset{\gamma\text{ - Phénylène-diamine.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

Ces diamines sont peu solubles dans l'eau et s'unissent avec deux molécules d'un acide monatomique ou une molécule d'un acide diatomique, en donnant des sels cristallisables et solubles dans l'eau.

Elles sont en général très-stables et distillent sans altération à des températures élevées.

Les diamines des phénols diatomiques existent sous plusieurs modifications isomériques, comme les phénols eux-mêmes. Dans la série de la benzine on connaît les trois phénylène-diamines, correspondant aux trois diphénols, pyrocatéchine, résorcine, hydro-quinone.

Sous l'influence des différents réactifs, elles se comportent comme les amines des phénols monatomiques, seulement les réactions qui attaquent le groupe AzH^2 et que ces dernières peuvent subir une fois, les diamines les subissent deux fois.

Diamines dérivées des phénols triatomiques. Elles renferment deux groupes AzH^2 et un oxydryle OH.

Pour les préparer on transforme un phénol monatomique en dérivé dinitré qu'on réduit par l'hydrogène naissant.

$$C^{10}H^7.OH \qquad C^{10}H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right. \qquad C^{10}H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

α-Naphtol. α-Dinitronaphtol. α-Diamidonaphtol.

Ces composés sont peu stables et s'oxydent facilement, même à l'air; dans ces oxydations ils paraissent simplement perdre H^2, du moins a-t-on constaté que le diamidonaphtol se convertit à l'air en un corps rouge en perdant H^2.

$$C^{10}H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^{10}H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\AzH\\AzH\end{matrix}\right>$$

Diamidonaphtol. Oxygène. Eau. Diimidonaphtol.

L'hydrogène naissant peut se fixer de nouveau sur ce composé qui régénère alors le diamidonaphtol.

Le diimidonaphtol peut échanger ses groupes $(AzH)^2$ contre deux atomes d'oxygène (O^2) et former ainsi une quinone; cette réaction se produit sous l'influence de l'acide chlorhydrique à 120°.

$$C^{10}H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\AzH\\AzH\end{matrix}\right> + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Diimidonaphtol. Eau. Acide chlorhydrique.

$$= 2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + C^{10}H^{5\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}OH\\O\\O\end{matrix}\right>$$

Chlorure d'ammonium. Oxynaphtoquinone.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6H^5-CO.OH$$

Acide chlorobenzoïque. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Acide benzoïque.

6° Ces acides éthérifient facilement les alcools lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique une solution de l'acide dans l'alcool correspondant.

Les éthers ainsi engendrés sont neutres.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide paroxybenzoïque. Alcool. Eau. Paroxybenzoate d'éthyle.

7° Lorsqu'on chauffe les acides-phénols avec de la potasse et un iodure alcoolique, en vase clos, à une température un peu supérieure à 100°, on obtient l'éther dialcoolique de l'acide.

$$1^\circ\ C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OK\end{matrix}\right.$$

Acide paroxybenzoïque. Potasse. Eau. Paroxybenzoate basique de potassium.

$$2^\circ\ C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OK\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

Paroxybenzoate basique de potassium. Iodure de méthyle. Iodure de potassium. Paroxybenzoate diméthylique.

8° Ces éthers se saponifient par les alcalis en perdant seulement un de leurs radicaux alcooliques et donnent le sel de potassium d'un éther acide.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

Paroxybenzoate diméthylique. Potasse. Alcool méthylique. Méthylparoxybenzoate (anisate) de potassium.

Les éthers monalcooliques neutres ou dialcooliques des acides diatomiques et monobasiques, sous l'influence de l'ammoniaque, échangent leurs restes OCH^3, OC^2H^5, etc., qui sont unis au groupe CO, contre de l'amidogène AzH^2 et des amides prennent naissance,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

Salicylamide. Méthylsalicylamide.

10° Les acides diatomiques et monobasiques traités par les chlorures acides, produisent des éthers résultant du remplace-

quatre fois, etc. L'atomicité de ces radicaux est égale à celle des radicaux alcooliques dont ils dérivent.

On connaît peu de radicaux à l'état isolé ; on a décrit le dibenzoyle $C^6H^5-CO-CO-C^6H^5$, le dicuminyle $C^9H^{11}-CO-CO-C^9H^{11}$ et le diphtalyle $C^6H^4 < \begin{matrix} CO-CO \\ CO-CO \end{matrix} > C^6H^4$.

Ces corps ont été obtenus en faisant agir soit l'amalgame de sodium, soit l'argent en poudre sur leurs chlorures.

$$\underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{2\left(\begin{matrix} C^6H^5-CO \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Sodium.}}{\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\Big\}} = \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2\left(\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Dibenzoyle.}}{\begin{matrix} C^6H^5-CO \\ | \\ C^6H^5-CO \end{matrix}}$$

Les radicaux acides libres contiennent deux fois le groupe CO, caractéristiques pour les acétones ; on peut donc les envisager comme des diacétones.

ACIDES AROMATIQUES.

Les radicaux oxygénés se combinent à un nombre d'oxhydryles OH égal à leur atomicité, et donnent des hydrates monatomiques, diatomiques, triatomiques, etc., qui jouissent des propriétés acides.

Comme dans la série grasse, nous avons, outre l'atomicité, à considérer chez les acides aromatiques la basicité, c'est-à-dire la propriété qu'ont les atomes d'hydrogène de leurs oxhydryles de pouvoir être remplacés par des métaux, sous l'influence des bases.

L'*atomicité* d'un acide est égale au nombre d'hydroxyles qui entrent dans sa molécule, sous forme de groupes alcooliques et de groupes acides, et la *basicité* est indiquée par le nombre d'oxhydryles qui se trouvent seulement dans les groupements acides.

Or le groupement qui caractérise les acides est le carboxyle CO.OH, la basicité d'un acide est donc exprimée par le nombre de carboxyles qui existent dans sa molécule (t. II, *voy.* p. 244 et 245).

ACIDES MONATOMIQUES

Ces acides résultent de l'union d'un radical monatomique phénolique ou alcoolique aromatique avec un seul groupe carboxyle.

Acide paroxybenzoïque (1.4) $C^7H^6O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 210°

Acide α- ou paracrésotique $C^8H^8O^3 = C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . 148°

Acide β- ou orthocrésotique $C^8H^8O^3 = C^6H^3(CH^3)(CO^2H)(OH)$. 114°

Acide γ- ou métacrésotique $C^8H^8O^3 = C^6H^3(CH^3)(CO^2H)(OH)$ 170°

Acide tollylénique $C^8H^8O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$ . . . . . —

Acide formobenzoylique $C^8H^8O^3 = C^6H^5 - CH(OH) - CO^2H$. . —

Acide oxymésytylénique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 176°

Acide xylétique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2(CH^3)^2(CO^2H)(OH)$. . . . . 155°

Acide phlorétique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^4.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 130°

Acide hydroparacoumarique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^4.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$. 125°

Acide mélilotique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^4.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 82°

Acide phényllactique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^5 - CH.OH - CH^2 - CO^2H$. 94°

Acide tropique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^5 - CH < \begin{matrix}CH^2.OH\\CO^2H\end{matrix}$ . . . . . 118°

Acide oxypropylphénylformique $C^{10}H^{12}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\C^3H^6.OH\end{matrix}\right.$. —

Acide thymotique $C^{11}H^{14}O^3 = C^6H^3(C^3H^7)(CO^2H)(OH)$. . . . 120°

2°) *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^3$:

Acide coumarique $C^9H^8O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^2.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 195°

Acide paracoumarique $C^9H^8O^3 = C^6H^4(C^2H^2.CO^2H)(OH)$. . . 180°

Acide butyrocoumarique $C^{11}H^{12}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^4H^6.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . 174°

Acide valérocoumarique $C^{12}H^{14}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^5H^8.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . —

3°) *Dans la série* $C^nH^{2n-14}O^3$:

Acide α-oxynaphtoïque $C^{11}H^8O^3 = C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 186°

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES

Ces acides contiennent deux groupes carboxyles unis au noyau benzénique.

Préparation. 1° On distille le sel de potassium d'un acide disulfo-conjugué ou chlorosulfo-conjugué d'un hydrocarbure avec du cyanure de potassium et l'on décompose le dicyanure qui se forme, par une ébullition prolongée avec la potasse alcoolique.

$$1^\circ\ C^6H^4 < \begin{matrix} SO^3K \\ SO^3K \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} CAz \\ K \end{matrix}\right\} = 2SO^3K^2 + C^6H^4 < \begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix}$$

Phénylène disulfite de potassium. — Cyanure de potassium. — Sulfite de potassium. — Dicyanure de phénylène.

$$2^\circ\ C^6H^4 < \begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = 2AzH^3 + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OK \\ CO.OK \end{matrix}$$

Dicyanure de phénylène. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque. — Téréphtalate de potassium.

2° On fond le sel de potassium de l'acide sulfo-conjugué d'un acide monatomique avec du formiate de potassium.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OK \\ SO^3K \end{matrix} + \begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\Big\}O = SO^3\Big\}\begin{matrix} K \\ H \end{matrix} + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OK \\ CO.OK \end{matrix}$$

Sulfobenzoate de potassium. — Formiate de potassium. — Bisulfite de potassium. — Isophtalate de potassium.

3° On oxyde un hydrocarbure contenant au moins deux chaînes latérales par l'acide nitrique, ou mieux par l'acide chromique.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} + 6O^2 = 4\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right) + 2CO^2 + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Cymène. — Oxygène. — Eau. — Anhydride carbonique. — Acide isophtalique.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\right. + 3O^2 = 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right) + C^6H^3\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}\right.$$

Mésitylène. — Oxygène. — Eau. — Acide uvitique.

4° On a obtenu ce même acide uvitique dans l'action de l'eau de baryte à l'ébullition sur l'acide pyruvique (t. II, p. 391). Cette réaction, qui donne probablement en même temps de l'acide trimésique $C^6H^3(CO^2H)^3$, n'est pas encore suffisamment connue, pour qu'il soit possible de la représenter par une équation.

5° Le tollylène-glycol, seul glycol primaire aromatique connu, fournit de l'acide téréphtalique par oxydation.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.OH \\ CH^2.OH \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O\right) + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Tollylène-glycol. — Oxygène. — Eau. — Acide téréphtalique.

6° Enfin, on obtient certains acides diatomiques et bibasiques, par oxydation des carbures d'hydrogène appartenant à d'autres séries.

Ainsi, l'essence de térébenthine, traitée par l'acide chromique,

Quatrième procédé. On prépare ces acides par oxydation des alcools correspondants.

$$\underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^6H^5-CH^2.OH} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO.OH}$$

Cinquième procédé. Dans l'oxydation ménagée des hydrocarbures aromatiques une seule chaîne latérale s'oxyde et se transforme en carboxyle : il se forme alors des acides monatomiques.

$$\underset{\text{Mésitylène.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^3} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide mésitylénique.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.}$$

Dans ces oxydations la chaîne latérale, qui contient le plus grand nombre d'atomes de carbone, est généralement oxydée en premier lieu.

$$\underset{\text{Laurène.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^9} = \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Acide lauroxylique.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2}$$

On effectue ces oxydations ménagées en faisant bouillir l'hydrocarbure avec de l'acide azotique étendu.

Sixième procédé. On chauffe un cyanure alcoolique aromatique ou un cyanure phénolique avec une solution alcoolique de potasse.

$$\underset{\text{Cyanure de benzyle.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH^2\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Alphatoluate de potassium.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH^2\\|\\CO.OK\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Cyanure de crésyle.}}{C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Toluate de potassium.}}{C^6H^4<\begin{matrix}CH^3\\CO.OK\end{matrix}}$$

On obtient les cyanures alcooliques en faisant bouillir les chlorures correspondants en solution dans l'alcool ordinaire avec du cyanure de potassium ; les cyanures phénoliques ne peuvent se préparer de cette manière, car les bromures des radicaux phénoliques ne sont pas attaqués par le cyanure de potassium. On les obtient en sou-

4° Le perchlorure de phosphore transforme les acides de ce groupe en chlorures de leur radical.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2PCl^5 = 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right) + 2POCl^3 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.Cl\\CO.Cl\end{matrix}\right.$$

Acide phtalique. Perchlorure de phosphore. Acide chlorhydrique. Oxychlorure de phosphore. Chlorure de phtalyle.

5° Distillés avec la chaux, ces acides perdent d'abord une molécule d'anhydride carbonique, et donnent un acide monatomique qui appartient à une série inférieure d'un terme; puis à une température plus élevée, deux molécules d'anhydride carbonique, et fournissent des hydrocarbures qui appartiennent à une série qui est inférieure de deux termes à celle de l'acide dont il provient.

$$C^6H^4 < \begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} = CO^2 + C^6H^5 - CO^2H$$

Acide phtalique. Anhydride carbonique. Acide benzoïque.

$$C^6H^4 < \begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} = 2CO^2 + C^6H^6$$

Acide phtalique. Anhydride carbonique. Benzine.

$$C^6H^5\left\{\begin{matrix}CH^3\\(CO^2H)^2\end{matrix}\right. = 2CO^2 + C^6H^5 - CH^3$$

Acide uvitique. Anhydride carbonique. Toluène

6° Le chlore, le brome, l'acide azotique et l'acide sulfurique donnent avec ces acides des produits de substitution chlorés, bromés, nitrés et sulfuriques.

7° Certains acides de ces groupes sont aptes à fixer directement H^2, H^4 ou même H^6, en donnant des acides plus riches en hydrogène qui sont comparables par leur constitution aux bichlorures, tétrachlorures ou hexachlorures des benzines chlorées, et qui appartiennent aux produits d'addition de la série aromatique.

$$C^6H^4(H^2)\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4(H^4)\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4(H^6)\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide dihydrophtalique. Acide tétrahydrophtalique. Acide hexahydrophtalique.

Acides de ce groupe connus. On connaît :

	Points de fusion.
1° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^4$.	
Acide phtalique (1.2).	182°
Acide isophtalique (1.3) $C^8H^6O^4 = C^6H^4 < \begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$ au delà de	300°
Acide téréphtalique (1.4).	infusible.

directement H^2 et se transforment en acides de la formule $C^nH^{2n-8}O^2$.

$$\underset{\substack{\text{Acide cinnamique.}\\ \text{(phénylacrylique).}}}{C^6H^5-CH=CH-CO^2H} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\substack{\text{Acide hydrocinnamique.}\\ \text{(phénylpropionique).}}}{C^6H^5-CH^2-CH^2-CO^2H}$$

Propriétés. 1° Les acides aromatiques de la série $C^nH^{2n-8}O^2$ sont monobasiques et forment des sels définis, contenant un atome d'un métal monatomique, $C^nH^{2n-9}M'O^2$.

2° Lorsqu'on les distille avec une base employée en excès, ils donnent l'hydrocarbure aromatique de la série inférieure.

$$\underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{benzoïque.}}}{C^6H^5-CO^2H} = \underset{\substack{\text{Anhydride}\\ \text{carbonique.}}}{CO^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

3° Les sels de calcium de ces acides soumis à la distillation sèche seuls ou mélangés de formiate de calcium, se comportent comme les sels des acides gras et donnent l'acétone ou l'aldéhyde correspondante (t .II, p. 250).

4° Le chlore et le brome donnent facilement des produits de substitution qui possèdent l'élément halogène dans le noyau benzique et qui sont par conséquent très-stables ; l'oxyde d'argent ne les attaque pas, mais la potasse en fusion leur enlève le chlore ou le brome et le remplace par de l'oxhydryle.

$$\underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{toluique.}}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Brome.}}{\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{bromhydrique.}}}{\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{bromotoluique.}}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\Br\\CO^2H\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{bromotoluique.}}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\Br\\CO^2H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\substack{\text{Bromure}\\ \text{de potassium.}}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} \underset{\substack{\text{Oxytoluate}\\ \text{(crésotate)}\\ \text{de potassium.}}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\CO^2K\end{matrix}\right.}$$

Les acides qui se forment ainsi sont des *acides-phénols*.

Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome en vapeur sur un acide aromatique à une température élevée, la substitution s'effectue dans la chaîne latérale et on obtient un produit chloré ou bromé qui fonctionne comme un chlorure alcoolique et qui échange facilement l'élément halogène contre OH en produisant un acide-alcool.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Br\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide toluique. — Brome. — Acide bromhydrique. — Acide toluique bromé dans le méthyle.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Br\\CO^2H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\} + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\CO^2Ag\end{matrix}\right.$$

Acide toluique bromé dans le méthyle. — Oxyde d'argent. — Bromure d'argent. — Tollylénate d'argent.

5° L'acide nitrique concentré convertit les acides aromatiques en dérivés nitrés :

$$C^6H^5-CO^2H + AzO^3H = H^2O + C^6H^4(AzO^2)-CO^2H$$

Acide benzoïque. — Acide nitrique. — Eau. — Acide nitrobenzoïque.

Les réducteurs transforment les acides nitrés en acides amidés.

6° Avec l'acide sulfurique concentré ils donnent à chaud des acides sulfoconjugués.

$$C^6H^5-CO^2H + SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = H^2O + C^6H^4 < \begin{matrix}SO^2.OH\\CO^2H\end{matrix}$$

Acide benzoïque. — Acide sulfurique. — Eau. — Acide sulfobenzoïque.

7° Les acides aromatiques se comportent vis-à-vis des réactifs oxydants comme les hydrocarbures, c'est-à-dire toutes leurs chaînes latérales s'oxydent successivement et se réduisent à l'état de carboxyle, quelle que soit la nature des radicaux alcooliques qui forment la chaîne latérale.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CH^2-CH^3\end{matrix}\right. + O^6 = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + CO^2 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide éthylbenzoïque. — Oxygène. — Eau. — Anhydride carbonique — Acide téréphtalique

Si le carboxyle de l'acide, au lieu d'être en rapport direct avec le noyau de la benzine, se trouve uni par l'intermédiaire d'un ou plusieurs atomes de carbone, ou en d'autres termes si le carboxyle se trouve dans une chaîne latérale, l'oxygène oxyde cette chaîne et la ramène à l'état de carboxyle

$$C^6H^5-CH^2-CO^2H + O^3 = H^2O + CO^2 + C^6H^5-CO^2H$$

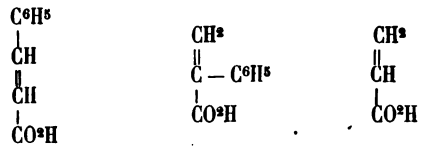
Acide alphatoluique. — Oxygène. — Eau. — Anhydride carbonique. — Acide benzoïque.

8° Les acides aromatiques monatomiques présentent un grand nombre de réactions qui leur sont communes avec les acides gras *monatomiques*.

Ainsi les réactions des alcools, des chlorures et bromures de phosphore, à basse ou à haute température, l'action des chlorures de ces acides sur l'eau, sur les alcools, sur l'hydrogène naissant, sur le gaz ammoniac, sur les sels de potassium des acides monatomiques, les réactions des anhydrides sur les éthers proprement dits, sur le gaz ammoniac ou sur l'eau sont identiques dans les deux séries et nous n'aurions qu'à répéter ici les réactions que nous avons décrites t. II, p. 253 et suivantes sous les numéros 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 et 19. Il suffit de remplacer dans les formules le radical gras par un radical d'acide aromatique pour avoir immédiatement les équations des réactions, telles qu'elles se passent dans la série aromatique. Nous ajouterons seulement que dans l'action de l'hydrogène naissant sur les chlorures des radicaux acides (t. II, p. 254, n° 12) la formation de l'alcool est précédée de celle de l'aldéhyde correspondante, qui en fixant ultérieurement deux atomes d'hydrogène, se convertit en alcool. Il est extrêmement probable que la réaction s'effectue de la même manière dans la série grasse, seulement jusqu'ici on n'a pas cherché à isoler l'aldéhyde qui aurait pu se former.

ACIDES APPARTENANT A LA SÉRIE $C^nH^{2n-10}O^2$

On connaît plusieurs acides de cette série, dont les plus importants sont l'acide cinnamique et l'acide atropique qui tous les deux ont pour formule $C^9H^8O^2$; tous les deux peuvent être considérés comme de l'acide acrylique phénylé et leur constitution peut être exprimée par les formules



Acide cinnamique. Acide atropique. Acide acrylique

L'acide atropique est un des produits de dédoublement de l'atropine (alcaloïde) par l'acide chlorhydrique à chaud; l'acide cinnamique se rencontre tout formé dans certains baumes naturels (styrax, baume de tolu, baume du Pérou). On l'obtient aussi en oxydant son aldéhyde, l'essence de cannelle. Enfin on l'a préparé synthétiquement par deux procédés :

Premier procédé. On chauffe de l'essence d'amandes amères (aldéhyde benzoïque) avec du chlorure d'acétyle en vase clos ; la réaction se passe en deux phases ; dans la première il se produit une condensation moléculaire avec perte d'eau et il se forme du chlorure de cinnamyle,

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CHO} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{CH^3-COCl} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Chlorure de cinnamyle.}}{C^6H^5-CH=CH-COCl}$$

Dans la seconde phase l'eau formée réagit sur le chlorure de cinnamyle et donne de l'acide cinnamique et de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Chlorure de cinnamyle.}}{C^6H^5-CH=CH-COCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^6H^5-CH=CH-CO.OH}$$

Deuxième procédé. On traite le cinnamène monobromé par le sodium et l'anhydride carbonique.

$$\underset{\text{Cinnamène monobromé.}}{C^6H^5-CH=CHBr} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} = \underset{\text{Bromure de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cinnamate de sodium.}}{C^6H^5-CH=CH-CO^2Na}$$

Propriétés. Les acides de cette série se comportent comme ceux de la série acrylique (t. II, p. 260) : 1° Ils fixent directement deux atomes de brome, d'hydrogène, etc.

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^6H^5-CH=CH-CO^2H} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Acide dibromo-phényl-propionique.}}{C^6H^5-CHBr-CHBr-CO^2H}$$

$$\underset{\text{Acide atropique.}}{C^6H^5-\overset{\overset{CH^2}{\|}}{\underset{\underset{CO^2H}{|}}{C}}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide hydratropique. (α-phénylpropionique).}}{C^6H^5-\overset{\overset{CH^3}{|}}{\underset{\underset{CO^2H}{|}}{CH}}}$$

L'acide dibromophénylpropionique soumis à l'ébullition avec de l'eau, échange la moitié de son brome contre de l'oxhydryle et on obtient un acide phényllactique monobromé.

$$\underset{\text{Acide dibromophényl-propionique.}}{C^6H^5-CHBr-CHBr-CO^2H} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} +$$

$$\underset{\text{Acide bromophényl-lactique.}}{C^6H^5-CH(OH)-CHBr-CO^2H}$$

L'acide phényl-lactique bromé prend un atome d'hydrogène à la place de son atome de brome lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium et l'eau ; il se forme alors de l'acide phényl-lactique $C^6H^5-CH.OH-CH^2-CO^2H$.

Si l'on chauffe l'acide dibromophénylpropionique avec de la potasse alcoolique il perd d'abord HBr et fournit deux acides cinnamiques bromés isomériques.

$$\underset{\text{Acide } \alpha\text{-bromocinnamique.}}{C^6H^5-CH=CBr-CO^2H} \quad \text{et} \quad \underset{\text{Acide } \beta\text{-bromocinnamique.}}{C^6H^5-CBr=CH-CO^2H}$$

Par une action ultérieure de la potasse ces acides monobromés perdent une nouvelle molécule d'acide bromhydrique et il se forme un acide qu'on a désigné sous le nom d'*acide phénylpropiolique* $C^6H^5-C\equiv C-CO^2H$ (Glaser).

Distillé avec de la chaux ce dernier acide se convertit en phényl-acétylène $C^6H^5-C\equiv CH$ et en anhydride carbonique.

2° Lorsqu'on fond les acides cinnamique et atropique avec la potasse, ils se dédoublent en deux acides plus simples, et la scission de la molécule se fait comme pour les acides de la série acrylique (t. II, p. 261), à l'endroit de la molécule où il existe une double liaison entre les atomes de carbone.

$$\underset{\text{Acide cinnamique.}}{\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO^2H \end{array}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CO.OK \end{array}} + \underset{\text{Acétate de potassium.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO^2K \end{array}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}}$$

L'acide atropique au contraire fournit les acides formique et alphatoluique.

$$\underset{\text{Acide atropique.}}{\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ C=CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\}O\right)} = \underset{\text{Alphatoluate de potassium.}}{\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2K \end{array}} + \underset{\text{Formiate de potassium.}}{\begin{array}{l} CH.OK \\ \| \\ O \end{array}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\}}$$

3° Les agents d'oxydation transforment les acides cinnamique et atropique en acide benzoïque, par suite de la destruction complète de la chaîne latérale qui passe à l'état de carboxyle.

4° Distillé avec la chaux l'acide cinnamique donne du cinnamène $C^6H^5 - CH = CH^2$.

Acides monotoniques aromatiques connus. On connaît :

	Points de fusion
1°) *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O^2$:	
Acide benzoique $C^7H^6O^2 = C^6H^5 - CO^2H$	120°
Acide orthotoluique (1.2) $C^8H^8O^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases}$	102°
Acide isotoluique (1.3) $C^8H^8O^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases}$	165°
Acide paratoluique (1.4) $C^8H^8O^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \end{cases}$	176°
Acide alphatoluique $C^8H^8O^2 = C^6H^5 - CH^2 - CO^2H$	76°
Acide xylique $C^9H^{10}O^2 = C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ CO^2H \end{cases}$	126°
Acide paraxylique $C^9H^{10}O^2 = C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ CO^2H \end{cases}$	163°
Acide mésitylénique (1.3.5) $C^9H^{10}O^2 = C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ CO^2H \end{cases}$	166°
Acide lauroxylique $C^9H^{10}O^2 = C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ CO^2H \end{cases}$	155°
Acide xylique de MM. Hirzel et Beilstein $C^9H^{10}O^2$ (?)	105°
Acide alphaxylique $C^9H^{10}O^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CH^2 - CO^2H \end{cases}$	42°
Acide éthylbenzoïque $C^9H^{10}O^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CH^3 \\ CO^2H \end{cases}$	111°
Acide phénylpropionique $C^9H^{10}O^2 = C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CO^2H$.	47°
Acide α-phénylpropionique $C^9H^{10}O^2 = CH^3 - CH\ (C^6H^5) - CO^2H$.	liquide
Acide cumylique $C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^2 \begin{cases} (CH^3)^3 \\ CO^2H \end{cases}$	145°
Acide cuminique $C^{10}H^{12}O^2 = C^6H^4 \begin{cases} C^3H^7 \\ CO^2H \end{cases}$	92°
Acide homocuminique $C^{11}H^{14}O^2 = C^6H^4 \begin{cases} C^3H^7 \\ CH^2 - CO^2H \end{cases}$	52°
2°) *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^2$:	
Acide cinnamique $C^9H^8O^2 = C^6H^5 - CH = CH - CO^2H$	136°
Acide atropique $C^9H^8O^2 = CH^2 = C(C^6H^5) - CO^2H$.	106°
Acide isatropique $C^9H^8O^2$.	200°
Acide phénylangélique $C^{11}H^{12}O^2 = C^6H^5 - C^4H^6 - CO^2H$.	81°

3°) *Dans la série* $C^nH^{2n-12}O^2$:

Acide phénylpropiolique $C^9H^6O^2 = C^6H^5 - C \equiv C - CO^2H$. . 136°

4°) *Dans la série* $C^nH^{2n-14}O^2$:

Acide α-naphtoïque $C^{11}H^8O^2 = C^{10}H^7 - CO^2H$. . . . . 160°
Acide β-naphtoïque $C^{11}H^8O^2 = C^{10}H^7 - CO^2H$. . . . . 184°

5°) *Dans la série* $C^nH^{2n-16}O^2$:

Acide diphénylcarboxylique $C^{13}H^{10}O^2 = C^6H^5 - C^6H^4 - CO^2H$. 111°
Acide diphénylacétique $C^{14}H^{12}O^2 = CH(C^6H^5)^2 - CO^2H$. . . . 146°
Acide benzylbenzoïque $C^{14}H^{12}O^2 = \begin{matrix} C^6H^4 - CH^2 - C^6H^5 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}$ . . 155°
Acide dibenzylcarboxylique $C^{15}H^{14}O^2 = \begin{matrix} C^6H^5 - CH - CO^2H \\ | \\ C^6H^5 - CH^2 \end{matrix}$. 84°

6°) *Dans la série* $C^nH^{2n-20}O^2$:

Acide anthracéno-carboxylique $C^{15}H^{10}O^2 = C^{14}H^9 - CO^2H$. . 206°

Acide benzoïque $C^7H^6O^2 = \left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O = C^6H^5 - CO^2H$. L'acide benzoïque est connu depuis fort longtemps, on l'obtient dans une foule de réactions :

Préparation. 1° On extrait l'acide benzoïque de la résine de benjoin où il existe tout formé. A cet effet, on place 500 grammes de cette résine grossièrement pulvérisée dans un vase plat en tôle de 25 à 30 centimètres de diamètre et de 5 à 6 centimètres de profondeur. On colle sur les bords de ce vase une feuille de papier buvard bien tendue, au-dessus de laquelle on place un chapeau de carton, grand comme un chapeau d'homme, et ouvert seulement à la partie inférieure. Ce chapeau se fixe au moyen d'une ficelle qu'on attache aux anses du vase. On chauffe ensuite ce dernier au bain de sable à une température modérée pendant 3 ou 4 heures. L'acide benzoïque en vapeurs passe à travers le diaphragme de papier buvard, et vient cristalliser dans le chapeau de carton, tandis que ce diaphragme retient les produits huileux et empyreumatiques.

Ce procédé est loin de donner tout l'acide benzoïque que le benjoin renferme. On arrive à de meilleurs résultats en faisant bouillir pendant quelques heures cette résine pulvérisée, avec un lait de chaux, filtrant, concentrant la liqueur, et la précipitant

finalement par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque qui se dépose doit être purifié par sublimation ou par cristallisation dans l'eau bouillante.

2° Dans ces dernières années, l'acide benzoïque étant devenu un produit industriel, on le prépare aujourd'hui en grand au moyen de l'urine des herbivores qui renferme de l'acide hippurique. Il suffit pour cela de faire bouillir ces urines avec de l'acide chlorhydrique et de les laisser refroidir. L'acide benzoïque cristallise par le refroidissement, et l'on n'a plus qu'à le purifier par cristallisation dans l'eau bouillante. Les urines d'où l'acide benzoïque s'est déposé, tiennent en dissolution du glycocolle (acide glycollamidique) $C^2H^5AzO^2$.

$$\underset{\text{Acide hippurique (benzoylglycocolle).}}{\begin{matrix} CH^2.AzH.C^7H^5O \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O} = \underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{matrix} CH^2.AzH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

3° MM. Lauth et Grimaux ont reconnu que l'on obtient des quantités considérables d'acide benzoïque, en oxydant par l'acide azotique étendu d'eau, le toluène monochloré fait à chaud (chlorure de benzyle).

Les deux premiers procédés de préparation sont encore actuellement employés dans l'industrie, mais celui de MM. Lauth et Grimaux tend à les remplacer.

Outre ces méthodes de préparation qui sont industrielles, on obtient encore l'acide benzoïque par les moyens qui suivent :

4° L'aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères), que l'on retire des amandes amères, en distillant ces amandes avec l'eau, s'oxyde à l'air et se convertit ainsi en acide benzoïque.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{2C^7H^6O^2}$$

5° Le chloroforme benzylique se transforme en benzoate et en chlorure de potassium, lorsqu'on le chauffe avec une solution concentrée d'hydrate potassique dans l'alcool (Naquet).

$$\underset{\text{Chloroforme benzylique.}}{C^6H^5-CCl^3} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{4\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right)} = \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{C^6H^5-CO.OK} + \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{3\left(\left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O\right)}$$

6° L'acide benzoïque peut encore se préparer par les six premiers procédés généraux que nous avons donnés aux généralités sur les acides monatomiques aromatiques.

7° L'acide benzoïque enfin se produit dans une foule de réactions. C'est ainsi qu'on l'obtient dans l'oxydation du toluène, du cumène, de l'éthyle-benzine, de l'aldéhyde cinnamique, de l'acide cinnamique, du cinnamène, de la caséine, de la gélatine, etc., etc.

Propriétés. L'acide benzoïque cristallise en lames ou en aiguilles flexibles, diaphanes et nacrées ; il a une odeur agréable qui rappelle celle du benjoin, sa saveur est âcre et acide. Il fond à 120°, se sublime à 145°, et bout sans altération à 239°, ses vapeurs sont âcres et excitent fortement la toux. Il se dissout dans douze fois son poids d'eau bouillante, et seulement dans deux cents fois son poids d'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent en grande quantité.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide benzoïque, mais l'eau précipite ce dernier acide de cette liqueur. Si l'on chauffe ou qu'on emploie l'acide sulfurique de Nordhausen, et surtout l'anhydride sulfurique, l'acide benzoïque se convertit en acide sulfobenzoïque. Ce dernier acide, formant un sel de baryum soluble dans l'eau, peut être facilement séparé de l'excès d'acide sulfurique qu'il contient. On n'a pour cela qu'à l'étendre d'eau, précipiter la solution par l'eau de baryte, la faire traverser par un courant de gaz carbonique pour éliminer l'excès d'hydrate barytique, la filtrer après l'avoir portée à l'ébullition et l'abandonner à l'évaporation. Le sulfobenzoate de baryum cristallise.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide sulfobenzoïque.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\SO^2.OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide azotique concentré transforme l'acide benzoïque en acide nitrobenzoïque, et un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique le convertit en acide binitrobenzoïque :

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5.CO^2H} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide nitrobenzoïque.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5.CO^2H} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide binitrobenzoïque.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(AzO^2)^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

L'acide nitrobenzoïque donne de l'acide amidobenzoïque (oxybenzamidique), lorsqu'on le soumet à l'influence des agents réducteurs :

$$\underset{\text{Acide nitrobenzoïque.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzO^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Acide amidobenzoïque.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Le chlore paraît donner, au soleil, des produits de substitution de l'acide benzoïque. Le dérivé monochloré s'obtient du reste facilement en chauffant l'acide benzoïque avec le perchlorure d'antimoine.

Le brome n'agit pas sur l'acide benzoïque à froid, mais il convertit le benzoate d'argent en acide bromobenzoïque.

$$\underset{\text{Benzoate d'argent.}}{C^6H^5-CO^2Ag} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Bromure d'argent.}}{AgBr} + \underset{\text{Acide bromobenzoïque.}}{C^6H^4Br-CO^2H}$$

En présence de l'eau, le brome attaque l'acide benzoïque à 120° et fournit de l'acide bromobenzoïque fusible à 155°.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} + \underset{\text{Acide bromobenzoïque.}}{C^6H^4Br-CO^2H}$$

Cet acide bromobenzoïque fondu avec de la potasse, échange son brome contre de l'oxhydryle, et donne de l'acide oxybenzoïque $C^6H^4(OH)-CO^2H$.

Soumis à l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide benzoïque se réduit en partie en aldéhyde benzoïque (Kolbe), et même en alcool benzylique (Friedel), et en partie fixe H^2, en donnant un acide nouveau, l'acide hydrobenzoïque.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO.OH} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-COH}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO.OH} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^6H^5-CH^2.OH}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide hydrobenzoïque.}}{C^6H^7-CO^2H}$$

Distillé avec un excès de chaux ou de baryte, l'acide benzoïque se dédouble en anhydride carbonique et en benzine C^6H^6 ; le même dédoublement a lieu lorsqu'on dirige les vapeurs de cet acide à

travers un tube chauffé au rouge ou plus simplement lorqu'on distille une partie d'acide benzoïque avec cinq ou six parties de pierre ponce finement pulvérisée.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Traité par le perchlorure de phosphore, l'acide benzoïque produit du chlorure de benzoyle.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PCl^5} = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PCl^3O} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

Ce chlorure bout à 196°. Distillé sur du benzoate de sodium sec, il donne de l'anhydride benzoïque, corps cristallisable, fusible à 42°, et volatil sans décomposition à 310°.

$$\underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Anhydride benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide benzoïque, en réagissant sur les bases, échange son hydrogène typique contre un métal, et donne naissance à des sels qui répondent à la formule générale $\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\M'\end{matrix}\right\}O$.

La plupart des benzoates sont solubles dans l'eau. Les acides minéraux et organiques solubles précipitent de l'acide benzoïque de leurs solutions; le benzoate de calcium soumis à la distillation sèche donne de la benzophénone (diphényl-acétone) $C^{13}H^{10}O = CO < \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}$ de la benzine, C^6H^6, du diphényle $C^{12}H^{10} = C^6H^5 - C^6H^5$ et plusieurs autres hydrocarbures.

L'acide benzoïque éthérifie facilement les alcools sous l'action d'un courant de gaz acide chlorhydrique.

ACIDES DIATOMIQUES

Les acides diatomiques aromatiques, comme les acides gras correspondants, peuvent être monobasiques et bibasiques; les acides diatomiques et monobasiques contiennent un groupe carboxyle CO.OH et un OH non acide, qui dans la série grasse était alcoolique, mais qui dans les acides aromatiques peut être un OH

ils donnent de bons résultats, et permettent d'opérer rapidement. Suivant M. Stenhouse, les meilleures conditions pour obtenir un bon rendement consistent à maintenir le tannin en digestion pendant un jour avec de l'acide sulfurique étendu de 7 ou 8 fois son poids d'eau, en ayant soin de remplacer de temps en temps l'eau vaporisée. La liqueur concentrée à une douce chaleur, laisse déposer alors des cristaux d'acide gallique à peine colorés, dont le poids est presque égal à celui du tannin employé.

On a aussi obtenu synthétiquement l'acide gallique en chauffant avec de la potasse l'acide diiodosalicylique ou l'acide bromoprotocatéchique.

$$\underset{\text{Acide diiodosalicylique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)\\I^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Iodure de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide bromo-protocatéchique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^2\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.}$$

En partant de l'acide salicylique ou de l'acide protocatéchique on arrive au même acide gallique.

L'acide gallique cristallise en longues aiguilles soyeuses. Les cristaux ont une saveur légèrement acide. Ils sont sans odeur; ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante; l'alcool et l'éther les dissolvent également. Ces cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent lorsqu'on les dessèche à 100°.

Chauffé à 210° ou 215°, l'acide gallique se décompose en pyrogallol et anhydride carbonique.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3}$$

A l'abri de l'air, la solution d'acide gallique se conserve inaltérée; à l'air, elle absorbe l'oxygène et dépose un sédiment noir. Cette oxydation devient extrêmement rapide sous l'influence des alcalis, la liqueur prend alors une couleur rouge.

L'acide gallique colore les sels ferriques en bleu foncé. Il ne précipite ni les alcalis végétaux ni la gélatine lorsqu'il est pur,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CH^2.Br\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$$

Acide paratoluique bromé. — Potasse. — Bromure de potassium. — Eau. — Tollylénate de potassium.

Le second, l'acide oxypropylphénylformique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\C^3H^6.OH\end{matrix}\right.$ s'obtient d'une manière analogue au moyen de l'acide cuminique.

Ces acides sont très-peu étudiés; il est très-probable que dans toutes leurs réactions ils se comporteront comme l'acide glycolique.

Enfin l'acide tropique ou α-phényllactique

$$C^9H^{10}O^3 = C^6H^5 - \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

n'a pas encore été préparé par synthèse ; c'est un produit de dédoublement de l'atropine (*voy.* aux alcaloïdes) qui se forme lorsqu'on chauffe cet alcaloïde avec de l'eau de baryte à une douce chaleur. Il cristallise en prismes minces fusibles à 118° et donne, lorsqu'on le chauffe, de l'acide atropique (*voy.* t. II, p. 459).

$$C^6H^5 - \begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH\\|\\CO.OH\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^5 - \begin{matrix}CH^2\\\|\\C\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Acide tropique. — Eau. — Acide atropique.

Les oxydants ramènent l'acide atropique à l'état d'acide benzoïque; il se pourrait que par une oxydation très-ménagée on obtînt l'acide phénylmalonique $C^6H^5 - CH < \begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$.

Il existe, outre les acides précédents, un certain nombre de composés qui sont acides et alcools secondaires, qui correspondent à des hémi-isoglycols aromatiques encore inconnus ; les plus importants sont l'acide formobenzoylique $C^8H^8O^3$ et l'acide phényllactique ordinaire $C^9H^{10}O^3$.

L'acide formobenzoylique $C^6H^5 - CH(OH) - CO.OH$ a été obtenu en abandonnant pendant quelque temps à lui-même un mélange d'aldéhyde benzoïque, d'eau, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CHO\end{matrix}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

$$= \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide formobenzoylique.}}{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

L'acide phényllactique ou phényloxypropionique

$$C^9H^{10}O^3 = \begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH.OH\\|\\CH^2\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

prend naissance lorsqu'on convertit l'acide dibromophénylpropionique (combinaison directe de l'acide cinnamique et de deux atomes de brome) par l'eau bouillante en acide phénylbromolactique (*voy.* t. II, p. 460), et qu'on traite celui-ci par l'amalgame de sodium en présence de beaucoup d'eau.

$$\underset{\text{Acide phénylbromolactique.}}{C^6H^5-CH.OH-CHBr-CO^2H} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2} = \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr}$$

$$+ \underset{\text{Acide phényllactique.}}{C^6H^5-CH.OH-CH^2-CO^2H}$$

Il cristallise en aiguilles aplaties, très-solubles dans l'eau bouillante, qui fondent à 94°, et qui à 180° se scindent en eau et en acide cinnamique.

$$\underset{\text{Acide phényllactique.}}{C^6H^5-CH.OH-CH^2-CO^2H} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide cinnamique.}}{C^6H^5-CH=CH-CO^2H}$$

Traités par les acides chlorhydrique et bromhydrique les acides formo-benzoylique et phényllactique échangent leur OH alcoolique contre l'élément halogène.

$$\underset{\text{Acide formobenzoylique.}}{C^6H^5-CH.OH-CO^2H} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide phénylbromacétique. (Alphabromotoluique).}}{C^6H^5-CH.Br-CO^2H}$$

L'acide iodhydrique les transforme dans les acides monatomiques correspondants

$$\underset{\text{Acide formobenzoylique.}}{C^6H^5.CH(OH).CO^2H} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2HI} = \underset{\text{Iode.}}{I^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide phénylacétique.}}{C^6H^5.CH^2.CO^2H}$$

Cette réaction est tout à fait analogue à la transformation de l'acide lactique en acide propionique sous l'influence de l'acide iodhydrique, et l'explication que nous avons donnée pour cette dernière s'applique complétement ici (*voy.* t. II, p. 296, n° 17).

Les oxydants ramènent ces acides à l'état d'acide benzoïque par suite de la destruction complète de la chaîne latérale.

On n'a pas étudié davantage ces acides, mais il est extrêmement probable qu'ils offriront les mêmes réactions que les acides glycolique et lactique.

Acides-phénols. Ces acides sont beaucoup mieux étudiés que les acides-alcools, mais on n'en a obtenu qu'un seul par oxydation de l'alphénol correspondant, c'est l'acide salicylique. On les prépare par un des procédés généraux suivants :

1° On fait passer un courant d'anhydride carbonique sec à travers un phénol monatomique légèrement chauffé et dans lequel on fait dissoudre du sodium. Il se forme dans ce cas le sel sodique d'un acide qui diffère du phénol employé par CO^2 qu'il contient en plus.

$$\underset{\text{Phénol.}}{2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.\right]} + \underset{\text{Sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} = \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Salicylate de sodium.}}{2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2Na\\OH\end{matrix}\right.\right]}$$

2° On convertit l'acide monatomique correspondant au moyen de l'acide sulfurique en acide monosulfo-conjugué et l'on fond le sel de potassium de cet acide avec la potasse.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^4H^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfobenzoïque.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\SO^3H\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Sulfobenzoate de potassium.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2K\\SO^3K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Sulfite de potassium.}}{SO^3K^2} + \underset{\text{Oxybenzoate de potassium.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2K\\OH\end{matrix}\right.}$$

3° Ces acides se forment encore lorsqu'on soumet les sels de potassium des acides monatomiques bromés ou chlorés à l'action de la potasse en fusion.

$$\underset{\text{Chlorobenzoate de potassium.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2K\\Cl\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Oxybenzoate de potassium.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2K\\OH\end{matrix}\right.}$$

4° Les dérivés mononitrés des acides monatomiques se transfor-

ment par l'hydrogène naissant en acides amidés et ces derniers traités par l'acide azoteux donnent des acides diatomiques et monobasiques.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzO^2\end{matrix}\right. + 3H^2 = 2H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Acide nitrobenzoïque. — Hydrogène. — Eau. — Acide amidobenzoïque.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide amidobenzoïque. — Acide azoteux. — Azote. — Eau. — Acide oxybenzoïque.

5° On oxyde les phénols monatomiques avec de l'acide chromique ou on les chauffe avec de la potasse à une haute température; l'alcali agit dans ce dernier cas comme oxydant : il se dégage de l'hydrogène et une des chaînes latérales se convertit en CO.OH.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3H^2 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OK\end{matrix}\right.$$

Paracrésylol. (1.4) — Potasse. — Hydrogène. — Paroxybenzoate de potassium basique.

6° Un de ces acides, l'acide salicylique existe dans la nature: l'essence de *Wintergreen* ou de *Gaultheria procumbens* est du salicylate de méthyle $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OCH^3\\OH\end{matrix}\right.$.

7° Il existe un certain nombre d'acides de ce groupe, dont le carboxyle n'est pas uni directement au noyau de la benzine, mais se trouve combiné par l'intermédiaire d'un groupe alcoolique; ces acides se trouvent dans des produits végétaux, ou résultent du dédoublement de corps fournis par la nature, tels sont par exemple l'acide phlorétique $C^9H^{10}O^5$ et les acides paracoumarique et coumarique $C^9H^8O^3$ qui appartiennent à une série moins riche en hydrogène.

On a aussi fait la synthèse de l'acide coumarique et de deux de ses homologues, les acides butyrocoumarique et valérocoumarique en traitant l'aldéhyde salicylique par les chlorures d'acétyle ou les chlorures de butyryle et de valéryle.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix}\right. + CH^3-CO.Cl = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH=CH-CO.Cl\\OH\end{matrix}\right. + H^2O$$

Aldéhyde salicylique. — Chlorure d'acétyle. — Chlorure de coumaryle. — Eau.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH=CH-CO.Cl\\OH\end{matrix}\right. + H^2O = HCl + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH=CH-CO.OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Chlorure de coumaryle. — Eau. — Acide chlorhydrique. — Acide coumarique.

Cette synthèse, en tout point parallèle à celle de l'acide cinnamique, montre que l'acide coumarique est de l'acide oxycinnamique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH=CH-CO^2H\\H\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH=CH-CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide cinnamique. — Acide oxycinnamique. (coumarique).

Par le même procédé on a obtenu aussi les deux acides suivants :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH=CH-CH^2-CH^2-CO^2H\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH=CH\\OH\ \ CH^3\end{matrix}\right.>CH-CH^2-CO^2H$$

Acide butyrocoumarique. — Acide valérocoumarique.

Propriétés. 1° Ces acides sont monobasiques et forment des sels définis, stables, avec un atome d'un métal monatomique; mais l'hydrogène de leur OH phénolique peut être remplacé aussi, comme chez les phénols, par un métal alcalin ou terreux, de là des sels basiques avec deux atomes de métal. Ces derniers possèdent une réaction alcaline, sont très-instables, et sont déjà dédoublés par l'anhydride carbonique, en sels neutres et en carbonates alcalins ou alcalino-terreux. On connaît par exemple les sels suivants :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2K\\OK\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2\\O\end{matrix}\right.>Ca''$$

Salicylate basique de potassium. — Salicylate basique de calcium.

2° Par la simple distillation ces acides se dédoublent partiellement en anhydride carbonique et en phénol monatomique; cette décomposition est complète lorsqu'on ajoute une base, telle que la chaux.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\\OH\end{matrix}\right. = CO^2 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide crésotique. — Anhydride carbonique. — Crésylol

Les trois acides $C^7H^6O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ connus, et seuls théoriquement possibles, les acides salicylique, oxybenzoïque et paroxybenzoïque fournissent dans cette réaction le même et unique phénol de la benzine $C^6H^5.OH$. Cette réaction et un grand nombre d'autres du même genre, où partant de plusieurs dérivés isomériques et

soustrayant le même groupement, on revient au même dérivé benzique, montrent clairement que ces isoméries sont dues aux différences dans les positions relatives qu'occupent les groupes substitués dans le noyau benzénique.

3° Traités par le perchlorure de phosphore, ces acides-phénols échangent leurs deux oxhydryles contre deux atomes de chlore.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right. + 2PCl^5 = 2HCl + 2POCl^3 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}COCl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Acide salicylique.	Perchlorure de phosphore.	Acide chlorhydrique.	Oxychlorure de phosphore.	Chlorure de salicyle.

Lorsqu'on emploie une proportion plus faible de perchlorure de phosphore, on parvient à ne remplacer que l'un des oxhydryles; il se forme alors le composé $C^6H^4\left\{\begin{matrix}COCl\\OH\end{matrix}\right.$, que l'eau dédouble en acide chlorhydrique et en acide salicylique.

4° L'eau décompose ces dichlorures, mais ne leur enlève que la moitié de l'élément halogène à l'état d'acide chlorhydrique, et il se forme un acide monatomique chloré.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.Cl\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\Cl\end{matrix}\right.$$

Chlorure de salicyle.	Eau.	Acide chlorhydrique.	Acide chlorobenzoïque.

Avec les alcools on obtient les éthers des acides monatomiques chlorés.

5° Les acides diatomiques et monobasiques se comportent donc jusqu'à un certain point comme les acides gras correspondants, toutefois avec cette différence que leur OH non acide est phénolique et oppose une grande résistance aux réactifs. Les composés qui résultent du remplacement de cet oxhydryle par un élément halogène, c'est-à-dire les acides monatomiques chlorés ou bromés n'échangent que très-difficilement cet élément contre d'autres restes monatomiques; la potasse aqueuse ou alcoolique est sans action sur eux et ce n'est que la potasse en fusion qui transforme de nouveau ces corps dans l'acide-phénol primitif.

L'hydrogène naissant leur enlève l'élément haloïde et fournit un *acide* monatomique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6H^5-CO.OH$$

Acide chlorobenzoïque. Hydrogène. Acide chlorhydrique. Acide benzoïque.

6° Ces acides éthérifient facilement les alcools lorsqu'on sature de gaz chlorhydrique une solution de l'acide dans l'alcool correspondant.

Les éthers ainsi engendrés sont neutres.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide paroxybenzoïque. Alcool. Eau. Paroxybenzoate d'éthyle.

7° Lorsqu'on chauffe les acides-phénols avec de la potasse et un iodure alcoolique, en vase clos, à une température un peu supérieure à 100°, on obtient l'éther dialcoolique de l'acide.

$$1^\circ\ C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OK\end{matrix}\right.$$

Acide paroxybenzoïque. Potasse. Eau. Paroxybenzoate basique de potassium.

$$2^\circ\ C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OK\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}CH^3\\I\end{matrix}\right\}\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

Paroxybenzoate basique de potassium. Iodure de méthyle. Iodure de potassium. Paroxybenzoate diméthylique.

8° Ces éthers se saponifient par les alcalis en perdant seulement un de leurs radicaux alcooliques et donnent le sel de potassium d'un éther acide.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OCH^3\\OCH^3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

Paroxybenzoate diméthylique. Potasse. Alcool méthylique. Méthylparoxybenzoate (anisate) de potassium.

Les éthers monalcooliques neutres ou dialcooliques des acides diatomiques et monobasiques, sous l'influence de l'ammoniaque, échangent leurs restes OCH^3, OC^2H^5, etc., qui sont unis au groupe CO, contre de l'amidogène AzH^2 et des amides prennent naissance,

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\OCH^3\end{matrix}\right.$$

Salicylamide. Méthylsalicylamide.

10° Les acides diatomiques et monobasiques traités par les chlorures acides, produisent des éthers résultant du remplace-

2° L'ammoniaque, au lieu de se combiner directement avec ces corps, donne lieu à une élimination d'eau. La réaction se fait entre trois molécules d'aldéhyde et deux d'ammoniaque. Le produit formé se nomme hydramide.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{3C^7H^6O} + \underset{\text{Ammoniaque}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Big\}Az\right)} = \underset{\text{Hydro-benzamide.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^{6\prime\prime}\\C^7H^{6\prime\prime}\\C^7H^{6\prime\prime}\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

Ces hydramides, bouillies avec les acides étendus, s'hydratent et donnent un sel ammoniacal, tandis que l'aldéhyde se régénère. Mais, si on les chauffe avec une solution alcaline, elles se transforment en un alcaloïde isomère qui ne reproduit plus l'aldéhyde en s'hydratant. Ainsi l'hydrobenzamide se convertit en amarine qui possède la même composition; l'amarine est comparable à l'acétonine (t. II, p. 387).

3° L'acide azotique monohydraté donne, avec ces aldéhydes, des produits de substitution nitrés.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CHO} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\Big\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque. mononitrée.}}{C^6H^4(AzO^2)-CHO.}$$

4° Abandonnées à elles-mêmes, ces aldéhydes ne se condensent pas; mais on a observé que l'aldéhyde benzoïque, mêlée d'acide cyanhydrique, se transforme, sous l'influence de la potasse alcoolique, en un produit cristallisé, la benzoïne (t. II, p. 438), qui n'est autre que l'aldéhyde benzoïque doublée.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} = \underset{\text{Benzoïne.}}{C^{14}H^{12}O^2}$$

La benzoïne chauffée au rouge revient à l'état d'aldéhyde benzoïque; si on la soumet aux influences oxydantes, elle réagit intégralement et donne un acide qui a pour formule $C^{14}H^{12}O^3$, l'acide benzilique, dont la constitution n'est pas encore entièrement éclaircie.

Peut-être obtiendrait-on des réactions semblables avec les autres aldéhydes du même groupe.

5° L'action simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'alcool absolu sur l'aldéhyde benzoïque ne donne point lieu à la formation d'une chloro-éthyline, ainsi que je m'en suis assuré.

Acide paroxybenzoïque (1.4) $C^7H^6O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 210°

Acide α- ou paracrésotique $C^8H^8O^3 = C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . 148°

Acide β- ou orthocrésotique $C^8H^8O^3 = C^6H^3(CH^3)(CO^2H)(OH)$. 114°

Acide γ- ou métacrésotique $C^8H^8O^3 = C^6H^3(CH^3)(CO^2H)(OH)$ 170°

Acide tollylénique $C^8H^8O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$ . . . . . —

Acide formobenzoylique $C^8H^8O^3 = C^6H^5 - CH(OH) - CO^2H$. . —

Acide oxymésytylénique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 176°

Acide xylétique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^2(CH^3)^2(CO^2H)(OH)$. . . . . 155°

Acide phlorétique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^4.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 130°

Acide hydroparacoumarique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^4.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$. 125°

Acide mélilotique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^4.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 82°

Acide phényllactique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^5 - CH.OH - CH^2 - CO^2H$. 94°

Acide tropique $C^9H^{10}O^3 = C^6H^5 - CH < \begin{matrix}CH^2.OH\\CO^2H\end{matrix}$ . . . . . 118°

Acide oxypropylphénylformique $C^{10}H^{12}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\C^3H^6.OH\end{matrix}\right.$. —

Acide thymotique $C^{11}H^{14}O^3 = C^6H^3(C^3H^7)(CO^2H)(OH)$. . . . 120°

2°) *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^3$:

Acide coumarique $C^9H^8O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^2.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 195°

Acide paracoumarique $C^9H^8O^3 = C^6H^4(C^2H^2.CO^2H)(OH)$. . . 180°

Acide butyrocoumarique $C^{11}H^{12}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^4H^6.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . 174°

Acide valérocoumarique $C^{12}H^{14}O^3 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^5H^8.CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . —

3°) *Dans la série* $C^nH^{2n-14}O^3$:

Acide α-oxynaphtoïque $C^{11}H^8O^3 = C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\end{matrix}\right.$ . . . . . 186°

ACIDES DIATOMIQUES ET BIBASIQUES

Ces acides contiennent deux groupes carboxyles unis au noyau benzénique.

Préparation. 1° On distille le sel de potassium d'un acide disulfo-conjugué ou chlorosulfo-conjugué d'un hydrocarbure avec du cyanure de potassium et l'on décompose le dicyanure qui se forme, par une ébullition prolongée avec la potasse alcoolique.

$$1^\circ\ C^6H^4 < \begin{matrix} SO^3K \\ SO^3K \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} CAz \\ K \end{matrix}\right) = 2SO^3K^2 + C^6H^4 < \begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix}$$

Phénylène-disulfite de potassium. — Cyanure de potassium. — Sulfite de potassium. — Dicyanure de phénylène.

$$2^\circ\ C^6H^4 < \begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O) + 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O) = 2AzH^3 + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OK \\ CO.OK \end{matrix}$$

Dicyanure de phénylène. — Potasse. — Eau. — Ammoniaque. — Téréphtalate de potassium.

2° On fond le sel de potassium de l'acide sulfo-conjugué d'un acide monatomique avec du formiate de potassium.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OK \\ SO^3K \end{matrix} + \begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\Big\}O = SO^3\Big\}\begin{matrix} K \\ H \end{matrix} + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OK \\ CO.OK \end{matrix}$$

Sulfobenzoate de potassium. — Formiate de potassium. — Bisulfite de potassium. — Isophtalate de potassium.

3° On oxyde un hydrocarbure contenant au moins deux chaînes latérales par l'acide nitrique, ou mieux par l'acide chromique.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{matrix} + 6O^2 = 4\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O) + 2CO^2 + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Cymène. — Oxygène. — Eau. — Anhydride carbonique. — Acide isophtalique.

$$C^6H^3\Big\}\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + 3O^2 = 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O) + C^6H^3\Big\}\begin{matrix} CH^3 \\ CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Mésitylène. — Oxygène. — Eau. — Acide uvitique.

4° On a obtenu ce même acide uvitique dans l'action de l'eau de baryte à l'ébullition sur l'acide pyruvique (t. II, p. 391). Cette réaction, qui donne probablement en même temps de l'acide trimésique $C^6H^3(CO^2H)^3$, n'est pas encore suffisamment connue, pour qu'il soit possible de la représenter par une équation.

5° Le tollylène-glycol, seul glycol primaire aromatique connu, fournit de l'acide téréphtalique par oxydation.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.OH \\ CH^2.OH \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right\}) = 2\left(\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O) + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Tollylène-glycol. — Oxygène. — Eau. — Acide téréphtalique.

6° Enfin, on obtient certains acides diatomiques et bibasiques, par oxydation des carbures d'hydrogène appartenant à d'autres séries.

Ainsi, l'essence de térébenthine, traitée par l'acide chromique,

donne l'acide téréphtalique ; la naphtaline et l'anthracène fournissant de l'acide phtalique, lorsqu'on les oxyde par l'acide azotique étendu d'eau.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \right. + O^9 = H^2O + 2CO^2 + C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

Naphtaline. Oxygène. Eau. Anhydride carbonique. Acide phtalique.

Propriétés. 1° Ces acides sont bibasiques et donnent avec les métaux deux séries des sels, des sels neutres et des sels acides, et avec les radicaux alcooliques des éthers neutres et probablement des éthers acides, mais on n'a pas encore préparé ces derniers composés.

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2M' \\ CO^2M' \end{matrix} \right. ; \qquad C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2M' \\ CO^2H \end{matrix} \right. ;$$

Phtalates neutres. Phtalates acides.

$$C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2R' \\ CO^2R' \end{matrix} \right. \qquad C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CO^2R' \\ CO^2H \end{matrix} \right.$$

Éther téréphtalique neutre. Éther téréphtalique acide (inconnu).

2° Certains de ces acides sont susceptibles, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, de perdre de l'eau et de fournir des anhydrides.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} = \left. \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O + C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O''$$

Acide phtalique. Eau. Anhydride phtalique.

3° Ces acides, en perdant une fois ou deux fois le groupe OH, donnent, soit des résidus monatomiques, soit des résidus diatomiques ; le premier peut se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque, et le composé qui résulte de cette substitution est acide. Le résidu diatomique peut se substituer à H^2 dans le type AzH^3 pour donner des imides, ou dans le type Az^2H^6 et fournir des diamides neutres. Les exemples suivants exprimeront mieux notre pensée.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CO.AzH^2 \\ CO.OH \end{matrix} \qquad C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > AzH$$

Acide phtalique. Acide phtalamique. Phtalimide.

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO.AzH^2 \\ CO.AzH^2 \end{matrix}$$

Téréphtalamide (*).

*) La *phtalamide neutre* n'a pas encore été préparée.

4° Le perchlorure de phosphore transforme les acides de ce groupe en chlorures de leur radical.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2PCl^5 = 2\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 2POCl^3 + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.Cl\\CO.Cl\end{matrix}\right.$$

Acide phtalique. Perchlorure de phosphore. Acide chlorhydrique. Oxychlorure de phosphore. Chlorure de phtalyle.

5° Distillés avec la chaux, ces acides perdent d'abord une molécule d'anhydride carbonique, et donnent un acide monatomique qui appartient à une série inférieure d'un terme; puis à une température plus élevée, deux molécules d'anhydride carbonique, et fournissent des hydrocarbures qui appartiennent à une série qui est inférieure de deux termes à celle de l'acide dont il provient.

$$C^6H^4 < \begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} = CO^2 + C^6H^5 - CO^2H$$

Acide phtalique. Anhydride carbonique. Acide benzoïque.

$$C^6H^4 < \begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix} = 2CO^2 + C^6H^6$$

Acide phtalique. Anhydride carbonique. Benzine.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\(CO^2H)^2\end{matrix}\right. = 2CO^2 + C^6H^5 - CH^3$$

Acide uvitique. Anhydride carbonique. Toluène

6° Le chlore, le brome, l'acide azotique et l'acide sulfurique donnent avec ces acides des produits de substitution chlorés, bromés, nitrés et sulfuriques.

7° Certains acides de ces groupes sont aptes à fixer directement H^2, H^4 ou même H^6, en donnant des acides plus riches en hydrogène qui sont comparables par leur constitution aux bichlorures, tétrachlorures ou hexachlorures des benzines chlorées, et qui appartiennent aux produits d'addition de la série aromatique.

$$C^6H^4(H^2)\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right., \quad C^6H^4(H^4)\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right., \quad C^6H^4(H^6)\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$$

Acide dihydrophtalique. Acide tétrahydrophtalique. Acide hexahydrophtalique.

Acides de ce groupe connus. On connaît :

		Points de fusion.
1° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O^4$.		
Acide phtalique (1.2).	$C^8H^6O^4 = C^6H^4 < \begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$	182°
Acide isophtalique (1.3)		au delà de 300°
Acide téréphtalique (1.4)		infusible.

Acide uvitique	$C^9H^8O^4 = C^6H^3(CH^3)(CO^2H)^2$	287°
Acide xylidique		291°
Acide cumidique	$C^{10}H^{10}O^4 = C^6H^2(CH^3)^2(CO^2H)^2$	infusible.

2° *Dans la série* $C^nH^{2n-16}O^4$.

Acide naphtaline-dicarboxylique	$C^{12}H^8O^4 = C^{10}H^6(CO^2H)^2$.	240°

3° *Dans la série* $C^nH^{2n-18}O^4$.

Acide diphénique	$C^{14}H^{10}O^4 = \begin{matrix} C^6H^4-CO^2H \\ \vert \\ C^6H^4-CO^2H \end{matrix}$	226°
Acide diphénylsuccinique	$C^{16}H^{14}O^4 = \begin{matrix} C^6H^5-CH-CO^2H \\ \vert \\ C^6H^5-CH-CO^2H \end{matrix}$.	182°

ACIDES TRIATOMIQUES.

Ces acides peuvent être divisés en trois classes.

Acides triatomiques et monobasiques. — On en connaît un assez grand nombre ; mais ces acides s'obtiennent dans des réactions tellement diverses qu'il est impossible de les décrire d'une manière générale.

Ils contiennent tous un groupe carboxyle et deux oxhydryles phénoliques. Théoriquement ils peuvent donner naissance à des dérivés très-variés, résultant du remplacement total ou partiel de leurs trois oxhydryles par des radicaux monatomiques, chlore, brome, amidogène, etc. Leurs trichlorures se dédoubleront par l'eau en acide chlorhydrique et donneront l'acide monatomique bichloré de la même série. Ces acides fournissent une série de sels neutres résultant de la substitution de l'hydrogène de l'oxhydryle acide, par les métaux, et une série d'éthers neutres provenant de la substitution d'un radical alcoolique à ce même atome d'hydrogène; mais l'hydrogène de leurs OH phénoliques pourra également être remplacé par des radicaux alcooliques, de là une série d'éthers acides monalcooliques et une série d'éthers acides bialcooliques. Les atomes d'hydrogène phénoliques peuvent aussi être remplacés par des radicaux acides.

Les formules suivantes représentent quelques-uns de ces dérivés :

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide protocatéchique.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Éther protocatéchique.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide monéthyl-protocatéchique.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\O\\O\end{matrix}\right.\!\!>CH^{2''}$$

Acide méthylène protocatéchique (acide pipéronylique).

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.$$

Acide diacétylprotocatéchique (inconnu).

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Amide protocatéchique (inconnue).

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Diamine protocatéchique. (Acide diamidobenzoïque).

Soumis à l'action de la chaleur, ces acides perdent une molécule d'anhydride carbonique et fournissent un diphénol appartenant à la série inférieure d'un terme.

Nous indiquerons successivement les formules et les propriétés principales de ces acides.

On connaît cinq acides bioxybenzoïques isomériques :

Acide protocatéchique $C^7H^6O^4 = C^6H^3(CO^2H)(OH)^2$. On l'obtient dans la fusion d'un grand nombre de résines (benjoin, gayac, sang-dragon, etc.) avec la potasse ; synthétiquement on l'a préparé en fondant l'acide bromoparoxybenzoïque avec la potasse.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\\Br\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide paroxybenzoïque bromé. — Potasse. — Bromure de potassium — Acide protocatéchique.

Il est en aiguilles incolores qui contiennent une molécule d'eau de cristallisation ; il fond à 198°, et se décompose à une température plus élevée en anhydride carbonique et pyrocatéchine ; sa solution aqueuse additionnée d'une très-petite quantité de perchlorure de fer se colore en vert bleuâtre.

Acide oxysalicylique $C^7H^6O^4 = C^6H^3(CO^2H)(OH)^2$. Il prend naissance lorsqu'on chauffe l'acide iodo-salicylique avec de la potasse ; il fond à 183° et se colore en bleu foncé par le chlorure ferrique.

Acide bioxybenzoïque de M. Asher $C^7H^6O^4 = C^6H^3(CO^2H)(OH)^2$. On fond l'acide sulfoconjugué du paracrésylol avec la potasse ; le reste SO^3H est remplacé par l'oxhydryle, et la chaîne latérale CH^3 s'oxyde en même temps et passe à l'état de carboxyle CO^2H.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\SO^3K\\OH\end{matrix}\right. + 3\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = SO^3K^2 + 3\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) + C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2K\\OK\\OH\end{matrix}\right.$$

Paracrésylol-sulfite de potassium. — Potasse. — Sulfite de potassium. — Hydrogène. — Bioxybenzoate basique de potassium.

Cet acide cristallise en aiguilles groupées en étoiles qui renferment trois molécules d'eau de cristallisation ; à l'état hydraté il fond à 148°, et à l'état anhydre à 194°. Il se colore en rouge brun par le perchlorure de fer.

Acide bioxybenzoïque de M. Barth $C^7H^6O^4 = C^6H^3(CO^2H)(OH)^2$. On l'obtient par la fusion de l'acide disulfobenzoïque avec la potasse ; les deux restes SO^3H sont simplement remplacés par deux OH ; il est en longs prismes qui contiennent 1 1/2 molécules d'eau de cristallisation ; il fond au delà de 220°, et ne se colore pas par le chlorure ferrique.

Acide bioxybenzoïque de M. Remsen. Il prend naissance lorsqu'on fond l'acide sulfoxybenzoïque avec la potasse ; le reste SO^3H est alors remplacé par OH ; il est en cristaux quadratiques volumineux, qui fondent à 140° et qui ne donnent pas de coloration avec le chlorure ferrique.

Outre ces cinq acides bioxybenzoïques, on a encore obtenu les acides suivants appartenant à ce groupe.

Acide orsellique $C^8H^8O^4 = C^6H^2(CH^3)(CO^2H)(OH)^2$; cet acide, que M. Grimaux a le premier envisagé comme triatomique et monobasique, se forme par le dédoublement de l'érythrine et de l'acide lécanorique, principes cristallisables des lichens à orseille (genres *Roccella* et *Lecanora*).

Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 176°, qui se dédoublent déjà à cette température en orcine $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$ et anhydride carbonique.

L'acide lécanorique qui existe directement dans les lichens est considéré par M. Grimaux comme l'acide diorsellique.

$$C^{16}H^{14}O^7 = C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH & HO\\CH^3 & HO\\OH & H^3C\\-O''- & OC\end{matrix}\right\}H^2C^6;$$

Quant à l'érythrine, elle n'est autre que l'éther diorsellique de l'érythrite, alcool tétratomique.

$$\left.\begin{matrix}C^6H^2(CH^3)(OH)^2CO.O\\C^6H^2(CH^3)(OH)^2CO.O\end{matrix}\right\}C^4H^6(OH)^2$$

Acide caféique $C^9H^8O^4 = C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ C^2H^2 - CO^2H \end{matrix} \right.$. Il résulte du dédoublement du tannin du café (acide cafétannique); ce corps est un glucoside que la potasse bouillante dédouble en un sucre et en acide caféique. Ce dernier cristallise en lamelles brillantes et se dédouble sous l'influence de la potasse bouillante en acide acétique et acide protocatéchique.

C'est un acide non saturé, capable de fixer deux atomes d'hydrogène, lorsqu'on traite sa solution chaude par l'amalgame de sodium; il fournit ainsi l'acide hydrocaféique $C^9H^{10}O^4 = C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} (OH)^2 \\ C^2H^4 - CO^2H \end{matrix} \right.$ cristallisant en prismes rhombiques très-solubles.

L'acide vératrique $C^9H^{10}O^4$ isomérique avec l'acide hydrocaféique paraît également appartenir à cette série; il se trouve dans la graine de cévadille (*Veratrum sabadilla*) et cristallise en prismes incolores. Chauffé avec de la baryte caustique il se dédouble en anhydride carbonique et en vératrol $C^8H^{10}O^2$ bouillant à 204°, qui est probablement un diphénol.

Acides triatomiques et bibasiques. On n'en connaît qu'un, l'acide oxytéréphtalique $C^8H^6O^5 = C^6H^3(OH)(CO^2H)^2$; cet acide ne présente pas un intérêt suffisant pour que nous en fassions l'étude ici.

Acides triatomiques et tribasiques. Ces acides contiennent trois groupes carboxyles; on n'en connaît que trois qui possèdent tous la formule $C^9H^6O^6 = C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} \right.$, ce sont les acides trimésique, trimellique et hémimellique; théoriquement il ne peut pas exister un quatrième acide tricarboné de la benzine.

L'acide trimésique, qui se forme par oxydation complète du mésitylène doit avoir, comme cet hydrocarbure, la constitution 1.3.5, c'est-à-dire les 3 carboxyles sont distribués symétriquement dans la molécule; cet acide cristallise en prismes durs, qui ne fondent qu'au delà de 300°.

La constitution de l'acide hémimellique peut probablement être exprimée par le symbole 1.2.3; cet acide cristallise en belles aiguilles incolores qui fondent à 185° et se décomposent à une température supérieure en donnant de l'acide benzoïque et de l'anhydride phtalique.

Enfin l'acide trimellique possède probablement la constitution

1.2.4 ; il cristallise sous la forme de mamelons, qui fondent à 216°. Ces trois acides donnent, lorsqu'on les chauffe, seuls ou avec une base, successivement un acide dicarboné, l'acide monocarboné de la benzine et finalement de la benzine.

$$\underset{\text{Acide tricarboné de la benzine.}}{C^6H^3(CO^2H)^3} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide dicarboné de la benzine.}}{C^6H^4(CO^2H)^2}$$

$$\underset{\text{Acide tricarboné de la benzine.}}{C^6H^3(CO^2H)^3} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Acide monocarboné (acide benzoïque).}}{C^6H^5(CO^2H)}$$

$$\underset{\text{Acide tricarboné de la benzine.}}{C^6H^3(CO^2H)^3} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

ACIDES TÉTRATOMIQUES.

Acides tétratomiques et monobasiques. Ces acides contiennent un groupe carboxyle et trois oxhydryles alcooliques ou phénoliques ; on ne connaît que l'acide gallique dont la constitution a été établie par M. Grimaux.

Acide gallique $C^7H^6O^5 = C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.$. — Cet acide existe tout formé dans certains végétaux (graines de mango, feuilles de busserole, etc.). Mais il convient mieux de le préparer par la transformation d'une substance que renferme la noix de Galle, et qui est connue sous le nom de tannin ou d'acide gallotannique.

Le moyen le plus simple consiste à abandonner pendant un mois à une température de 20° ou 25° de la poudre de noix de Galle, humectée avec de l'eau ; la masse se gonfle et se couvre de moisissures. Après un mois, on la soumet à la presse, et l'on rejette l'eau qui renferme beaucoup de substances colorantes et peu d'acide gallique ; le résidu est ensuite épuisé par l'eau bouillante, qui abandonne des cristaux d'acide gallique impur en se refroidissant. On purifie ces cristaux en les redissolvant dans 7 ou 8 fois leur poids d'eau bouillante, et décolorant la solution par du charbon animal.

On peut encore transformer le tannin en acide gallique en le chauffant avec des acides minéraux étendus ou des solutions alcalines. Les alcalis sont peu à recommander parce qu'ils altèrent l'acide gallique à mesure qu'il se forme. Quant aux acides dilués,

ils donnent de bons résultats, et permettent d'opérer rapidement. Suivant M. Stenhouse, les meilleures conditions pour obtenir un bon rendement consistent à maintenir le tannin en digestion pendant un jour avec de l'acide sulfurique étendu de 7 ou 8 fois son poids d'eau, en ayant soin de remplacer de temps en temps l'eau vaporisée. La liqueur concentrée à une douce chaleur, laisse déposer alors des cristaux d'acide gallique à peine colorés, dont le poids est presque égal à celui du tannin employé.

On a aussi obtenu synthétiquement l'acide gallique en chauffant avec de la potasse l'acide diiodosalicylique ou l'acide bromoprotocatéchique.

$$\underset{\text{Acide diiodosalicylique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)\\I^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Iodure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide bromo-protocatéchique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^2\\Br\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Bromure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.}$$

En partant de l'acide salicylique ou de l'acide protocatéchique on arrive au même acide gallique.

L'acide gallique cristallise en longues aiguilles soyeuses. Les cristaux ont une saveur légèrement acide. Ils sont sans odeur; ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties d'eau bouillante; l'alcool et l'éther les dissolvent également. Ces cristaux renferment une molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent lorsqu'on les dessèche à 100°.

Chauffé à 210° ou 215°, l'acide gallique se décompose en pyrogallol et anhydride carbonique.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(OH)^3\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3}$$

A l'abri de l'air, la solution d'acide gallique se conserve inaltérée; à l'air, elle absorbe l'oxygène et dépose un sédiment noir. Cette oxydation devient extrêmement rapide sous l'influence des alcalis, la liqueur prend alors une couleur rouge.

L'acide gallique colore les sels ferriques en bleu foncé. Il ne *précipite* ni les alcalis végétaux ni la gélatine lorsqu'il est pur,

mais lorsqu'il est mélangé avec de la gomme, il précipite la gélatine.

Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique perd une molécule d'eau et se convertit en acide rufigallique.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{2C^7H^6O^5} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide rufigallique.}}{C^{14}H^8O^8}$$

Cet acide rufigallique appartient à la série de l'anthracène, car il fournit cet hydrocarbure lorsqu'on le distille avec la poudre de zinc; il constitue probablement l'hexa-oxyanthraquinone $C^{14}H^2\left\{\begin{matrix}(O^2)'' \\ (OH)^6\end{matrix}\right.$.

Le brome donne avec l'acide gallique un dérivé de substitution monobromé et un dérivé dibromé.

Lorsqu'on le traite par les chlorures acides, l'hydrogène des trois oxhydryles phénoliques est remplacé par trois radicaux acides.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H \\ (OH)^3\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{3\left(\begin{matrix}C^2H^3O \\ Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\begin{matrix}H \\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide triacétylgallique.}}{C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H \\ (OC^2H^3O)^3\end{matrix}\right.}$$

Si l'on chauffe doucement l'acide gallique avec de l'oxychlorure de phosphore, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme une poudre jaunâtre qui est un acide digallique, formé par l'union de deux molécules d'acide gallique avec perte d'une molécule d'eau, l'une des molécules d'acide gallique entrant en réaction par son côté acide et l'autre par un OH phénolique.

$$\underset{\text{2 molécules d'acide gallique.}}{\begin{matrix}C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH \\ (OH)^2 \\ OH\end{matrix}\right. \\ C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH \\ (OH)^3\end{matrix}\right.\end{matrix}} - \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide digallique.}}{\begin{matrix}C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO.OH \\ (OH)^2 \\ \text{—} \\ CO\end{matrix}\right\}O'' \\ C^6H^2\left\{\begin{matrix}\\ \\ \\ (OH)^3\end{matrix}\right.\end{matrix}}$$

Cet acide digallique est identique avec le *tannin* naturel qui se trouve dans la noix de Galle. (H. Schiff).

Le café, l'écorce de chêne, le cachou et beaucoup d'autres végétaux ou parties de végétaux renferment des substances analogues au tannin de la noix de Galle, qui précipitent comme lui l'albumine, la gélatine et les alcaloïdes végétaux, qui forment des combinaisons insolubles avec l'épiderme et la peau des animaux, la

fibrine, etc. On a donné à toutes ces substances qui sont cependant différentes entre elles le nom générique de tannins.

Nous ne nous occuperons ici que du tannin de la noix de Galle ou acide gallotanique.

Tannin ou acide digallique $C^{14}H^{10}O^{9}$. — Pour extraire l'acide gallotannique des noix de Galle, on pulvérise ces dernières, et on les place dans une allonge bouchée à l'émeri à sa partie supérieure, et dans la partie étranglée de laquelle on a mis un morceau de coton terminé par une mèche. On introduit cette allonge dans le goulot d'une carafe, on la remplit d'éther aqueux et on la bouche ensuite. Le liquide filtre à travers la noix de Galle, qui cède son acide tannique à l'eau que l'éther contient, tandis que l'éther s'empare des matières grasses et des substances colorantes.

Quand l'éther a passé en totalité dans la carafe, on trouve dans celle-ci deux couches liquides, une éthérée et une aqueuse : c'est cette dernière qui renferme le tannin. On la sépare à l'aide d'un entonnoir à robinet, et on l'évapore à 100°. Le tannin reste sous la forme d'une masse vitreuse, jaunâtre, très-légère, qui, après avoir été concassée, présente l'aspect de lames cristallines, bien qu'en réalité elle ne soit pas cristallisée.

Le tannin se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il précipite en bleu très-foncé, presque noir les persels de fer, et n'a aucune action sur les sels au minimum du même métal, ce qui explique comment l'encre ordinaire que l'on obtient en faisant bouillir une solution d'un protosel de fer avec de la noix de Galle, se fonce lorsqu'on l'expose à l'air.

Le tannin a des propriétés acides : il fait la double décomposition avec les bases. Toutefois, ses sels alcalins sont difficiles à obtenir, parce que au contact des alcalis et de l'air il s'oxyde et se transforme dans une substance rouge foncé, identique à celle qui prend naissance lorsqu'on soumet l'acide gallique à la même réaction.

Le tannin transforme les peaux en une matière imputrescible (cuir). L'affinité du tannin pour les peaux est telle que, lorsqu'on plonge un morceau de peau dans une solution aqueuse de tannin, cette peau s'empare de la totalité du tannin en dissolution. C'est sur cette propriété qu'est fondé le tannage.

Dissous dans l'eau et abandonné à l'air, en présence des ferments, le tannin donne naissance à de l'acide gallique ; la même

transformation s'opère sous l'influence des acides dilués bouillants ou des solutions alcalines.

Cette réaction qui pendant longtemps était restée obscure et sur laquelle on a beaucoup discuté, est très-nette aujourd'hui depuis que M. Schiff a établi la nature de l'acide gallotannique.

$$\underset{\text{Acide gallotannique.}}{C^{14}H^{10}O^{9}} + \underset{\text{Eau.}}{H^{2}O} = \underset{\text{Acide gallique.}}{2C^{7}H^{6}O^{5}}$$

Acides tétratomiques et tétrabasiques. On ne connaît pas encore d'acides tétratomiques qui soient monobasiques, bibasiques ou tribasiques, mais on a préparé 3 acides tétrabasiques isomériques qui ne sont autres que les 3 acides tétracarbonés de la benzine, prévus par la théorie, $C^{6}H^{6}O^{8} = C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{4}$:

Ce sont l'acide pyromellique, fusible à 264°, l'acide prehnitique, fusible à 239°, et l'acide mellophanique, fusible à 238° ; ces acides sont tous des dérivés de l'acide mellique hexabasique, et se forment : le premier dans la distillation de l'acide mellique,

$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^{6}(CO^{2}H)^{6}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^{2}} + \underset{\text{Acide pyromellique.}}{C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{4}}$$

et les deux autres dans l'action de l'acide sulfurique à chaud sur l'acide hydromellique.

$$\underset{\text{Acide hydromellique.}}{C^{6}H^{6}(CO^{2}H)^{6}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{3SO^{4}H^{2}} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{3SO^{2}} + \underset{\text{Eau.}}{6H^{2}O} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^{2}} + \underset{\text{Acides prehnitique et mellophanique}}{C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{4}}$$

Ces acides, distillés avec de la baryte, donnent de la benzine

$$\underset{\text{Acide tétracarboné de la benzine.}}{C^{6}H^{2}(CO^{2}H)^{4}} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{4CO^{2}} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{6}H^{6}}$$

Traités par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, ils fixent 4 atomes d'hydrogène (autant qu'ils renferment de groupes carboxyles) et donnent des acides $C^{6}H^{2}(H^{4})(CO^{2}H)^{4}$ isomériques qui appartiennent aux produits d'addition de la série aromatique.

Les acides hydrogénés chauffés avec de l'acide sulfurique donnent lieu à des réactions qu'on peut représenter par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide hydro-pyromellique.}}{C^{6}H^{6}(CO^{2}H)^{4}} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^{4}H^{2}} = \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{2SO^{2}} + \underset{\text{Eau.}}{4H^{2}O} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^{2}} + \underset{\text{Acide trimellique.}}{C^{6}H^{3}(CO^{2}H)^{3}}$$

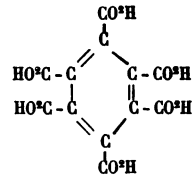
L'acide hydroprehnitique fournit de l'acide hémimellique en vertu d'une réaction analogue.

ACIDES PENTATOMIQUES

On ne connaît pas encore d'acides appartenant à ce groupe.

ACIDES HEXATOMIQUES

On connaît un seul acide hexatomique qui est en même temps hexabasique, c'est l'acide mellique, acide hexacarboné de la benzine $C^6H^6O^{12} = C^6(CO^2H)^6$. Cet acide existe à l'état de sel d'aluminium dans la *mellite*, minéral qui se rencontre dans certains lignites. La nature de l'acide mellique si remarquable par sa for-

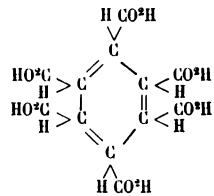


mule symétrique est restée inconnue jusqu'aux récents et beaux travaux de M. Baeyer.

Distillé avec de la baryte, cet acide donne de la benzine.

$$\underset{\text{Acide mellique.}}{C^6(CO^2H)^6} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{6CO^2} + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium et l'eau, il fixe directement six atomes d'hydrogène, autant qu'il renferme de groupes carboxyles, et donne l'acide hexahydromellique qui appartient aux produits d'addition de la série aromatique.



Ac de hydromellique.

Cet acide hydromellique est comparable par sa constitution à l'hexachlorure de benzine (t. II, p. 400); on peut en effet le considérer comme de l'hexachlorure de benzine, dans lequel les six atomes de chlore sont remplacés par six groupes carboxyles monatomiques.

L'acide mellique est hexabasique et donne des sels ou des éthers neutres renfermant six atomes d'un métal monatomique ou six molécules d'un radical alcoolique; on connaît aussi des sels et des éthers-acides résultant du remplacement partiel de l'hydrogène des oxhydryles par des restes positifs.

Il existe un hexachlorure de mellyle $C^6(COCl)^6$, une amide $C^6(COAzH^2)^6$, une mellimide $C^6\left[\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH\right]^3$, un acide mellimique (acide euchroïque) $C^6\left\{\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>AzH\right)^2\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, etc.

AMIDES AROMATIQUES

Aux acides aromatiques correspondent des amides, comme il correspond des amides aux acides gras. Les modes de formation sont identiques dans les deux séries, et à part quelques particularités que présentent les amides des acides phénoliques, les propriétés se confondent également. Il est d'ailleurs toujours très-facile, d'après les principes que nous avons développés aux amides de la série grasse, d'établir les formules des amides qu'on peut dériver d'un acide donné.

Nous ajouterons seulement que les oxhydryles phénoliques des amides dérivées des acides-phénols, opposent aux réactifs la même résistance que les phénols eux-mêmes et qu'ils peuvent difficilement être éliminés ou modifiés par substitution.

En ce qui regarde les monamines des acides-phénols diatomiques et monobasiques, et les diamines des acides-phénols triatomiques et monobasiques, on les obtient facilement en réduisant l'acide monatomique nitré ou binitré de la même série par l'étain et l'acide chlorhydrique.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzO^2\end{matrix}\right. + 3H^2 = 2H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Acide nitrobenzoïque. — Hydrogène. — Eau. — Acide amidobenzoïque (oxybenzamidique).

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(AzO^2)^2\end{matrix}\right. + 6H^2 = 4H^2O + C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\(AzH^2)^2\end{matrix}\right.$$

Acide dinitrobenzoïque. — Hydrogène. — Eau. — Acide diamidobenzoïque (dioxybenzamidique.)

Les noms d'acides oxybenzamidique, dioxybenzamidique, etc., ne sont pas usités dans cette série, et on considère toujours les acides amidiques comme des acides monatomiques substitués en les désignant par le nom d'acides *amidés*.

ALDÉHYDES AROMATIQUES

Les aldéhydes aromatiques dérivent des alcools correspondants par oxydation incomplète ; sous l'influence du réactif oxydant, l'alcool perd simplement H^2, et une aldéhyde prend naissance. D'autre part elles diffèrent des acides correspondants par O qu'elles contiennent en moins.

$C^6H^5-CH^2.OH$	C^6H^5-CHO	$C^6H^5-CO.OH$
Alcool benzylique	Aldéhyde benzoïque.	Acide benzoïque.

Elles renferment toutes le groupement CHO caractéristique des aldéhydes.

Nous n'avons que peu de chose à dire sur la préparation des aldéhydes aromatiques : on peut les obtenir par les procédés que nous avons indiqués aux aldéhydes de la série grasse; nous ajouterons seulement quelques modes de préparation particuliers à cette série, ou plutôt qu'on n'a pas encore observés dans la série grasse.

1° M. Lippmann a préparé l'aldéhyde benzoïque en traitant le chlorure de benzoyle par l'hydrogène naissant qui se développe lorsqu'on fait agir le gaz acide chlorhydrique sec sur l'amalgame de sodium.

$$C^6H^5-COCl + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + C^6H^5-COH$$

Chlorure de benzoyle. — Hydrogène. — Acide chlorhydrique. — Aldéhyde benzoïque.

2° Les aldéhydes prennent naissance lorsqu'on fait bouillir les éthers nitriques des alcools correspondants avec de l'eau ; l'eau saponifie ces éthers et l'acide azotique devenu libre, en agissant sur l'alcool, l'oxyde et le convertit en aldéhyde. Il n'est pas nécessaire de préparer d'abord le nitrate, on n'a qu'à faire bouillir le chlorure de l'alcool (hydrocarbure chloré dans la chaîne latérale) avec du nitrate de plomb et de l'eau pour obtenir une aldéhyde.

$$1^\circ\ \underset{\text{Chlorure de benzyle.}}{2(C^6H^5-CH^2Cl)} + \underset{\text{Azotate de plomb.}}{(AzO^3)^2Pb''} = \underset{\text{Chlorure de plomb.}}{Pb''Cl^2} + \underset{\text{Azotate de benzyle.}}{2[C^6H^5-CH^2(AzO^3)]}$$

$$2^\circ\ \underset{\text{Azotate de benzyle.}}{C^6H^5-CH^2(AzO^3)} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acide azotique,}}{AzO^3H} + \underset{\text{Alcool benzyliqne.}}{C^6H^5-CH^2.OH}$$

$$3^\circ\ \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^6H^5-CH^2.OH} + \underset{\text{Acide azotique}}{AzO^3H} = \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzO^2H} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CHO}$$

Ce mode de préparation est dû aux travaux de MM. Lauth et Grimaux.

3° Certaines aldéhydes existent dans des produits naturels ou prennent naissance dans le dédoublement de corps fournis par les plantes. Ainsi les essences contenues dans les graines de certaines plantes renferment quelquefois des aldéhydes toutes formées ; l'essence de cumin, par exemple, renferme l'aldéhyde cuminique $C^{10}H^{12}O$. D'autre part, l'amygdaline, glucoside contenu dans les amandes amères, peut donner naissance à de l'aldéhyde benzoïque en se saponifiant sous l'influence des acides étendus ou de l'émulsine, ferment qui existe dans les mêmes amandes.

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + \underset{\text{Acide. cyanhydrique.}}{CHAz} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^6H^{12}O^6}$$

Propriétés. Les aldéhydes aromatiques se comportent en général comme les aldéhydes de la série grasse, et nous ne répéterons pas ici ce que nous avons dit à cet endroit ; il existe cependant quelques différences que nous allons indiquer.

1° La potasse alcoolique ne résinifie pas ces aldéhydes, et agit sur elles comme la chaux éteinte sur les aldéhydes grasses, mais avec plus de netteté.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Benzoate potassique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool. benzylique.}}{C^7H^8O}$$

2° L'ammoniaque, au lieu de se combiner directement avec ces corps, donne lieu à une élimination d'eau. La réaction se fait entre trois molécules d'aldéhyde et deux d'ammoniaque. Le produit formé se nomme hydramide.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{3C^7H^6O} + \underset{\text{Ammoniaque}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Hydro-benzamide.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\\C^7H^{6''}\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)}$$

Ces hydramides, bouillies avec les acides étendus, s'hydratent et donnent un sel ammoniacal, tandis que l'aldéhyde se régénère. Mais, si on les chauffe avec une solution alcaline, elles se transforment en un alcaloïde isomère qui ne reproduit plus l'aldéhyde en s'hydratant. Ainsi l'hydrobenzamide se convertit en amarine qui possède la même composition; l'amarine est comparable à l'acétonine (t. II, p. 387).

3° L'acide azotique monohydraté donne, avec ces aldéhydes, des produits de substitution nitrés.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^6H^5-CHO} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque. mononitrée.}}{C^6H^4(AzO^2)-CHO.}$$

4° Abandonnées à elles-mêmes, ces aldéhydes ne se condensent pas; mais on a observé que l'aldéhyde benzoïque, mêlée d'acide cyanhydrique, se transforme, sous l'influence de la potasse alcoolique, en un produit cristallisé, la benzoïne (t. II, p. 438), qui n'est autre que l'aldéhyde benzoïque doublée.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{2C^7H^6O} = \underset{\text{Benzoïne.}}{C^{14}H^{12}O^2}$$

La benzoïne chauffée au rouge revient à l'état d'aldéhyde benzoïque; si on la soumet aux influences oxydantes, elle réagit intégralement et donne un acide qui a pour formule $C^{14}H^{12}O^3$, l'acide benzilique, dont la constitution n'est pas encore entièrement éclaircie.

Peut-être obtiendrait-on des réactions semblables avec les autres aldéhydes du même groupe.

5° L'action simultanée de l'acide chlorhydrique et de l'alcool absolu sur l'aldéhyde benzoïque ne donne point lieu à la formation d'une chloro-éthyline, ainsi que je m'en suis assuré.

6° On obtient dans la série benzoïque un corps analogue à l'acétal, en soumettant le chlorobenzol à l'action de l'éthylate de sodium.

$$\underset{\text{Chloro-benzol.}}{C^7H^6Cl^2} + 2\left(\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\Big\}O\right) = \underset{\text{Chlorure sodique.}}{2\left(\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Acétal benzoïque.}}{C^7H^6\Big\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}}$$

Éthylate de sodium.

7° Cet acétal se transforme en aldéhyde benzoïque et acétate d'éthyle, lorsqu'on le chauffe à 100° avec de l'acide acétique cristallisable.

Aldéhydes aromatiques connus. On connaît :

	Points d'ébullition.
1° *Dans la série* $C^nH^{2n-8}O$.	
Aldéhyde benzoïque $C^7H^6O = C^6H^5-CHO$	180°
Aldéhyde toluique $C^8H^8O = C^6H^4\Big\{\begin{matrix}CH^3\\CHO\end{matrix}$	204°
Aldéhyde cuminique $C^{10}H^{12}O = C^6H^4\Big\{\begin{matrix}C^3H^7\\CHO\end{matrix}$	237°
Aldéhyde sycocérylique $C^{18}H^{28}O = C^{17}H^{27}-CHO$	—
2° *Dans la série* $C^nH^{2n-10}O$.	
Aldéhyde cinnamique $C^9H^8O = C^6H^5-CH=CH-CHO$.	—

On connaît aussi quelques aldéhydes dérivées des alcools diatomiques ou des alphénols, telles sont :

L'aldéhyde phtalique $C^8H^6O^2 = C^6H^4 < \begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix}$, qui se forme dans l'hydrogénation du chlorure de phtalyle ; c'est un corps cristallisé, fusible à 65°.

L'aldéhyde salicylique $C^7H^6O^2 = C^6H^4\Big\{\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix}$, qui est un produit d'oxydation de l'alphénol salicylique (saligénine) ; elle bout à 196° et jouit à la fois de propriétés aldéhydiques et phénoliques.

L'aldéhyde paroxybenzoïque est inconnue, mais on connaît son éther méthylique $C^8H^8O^2 = C^6H^4\Big\{\begin{matrix}CHO\\OCH^3\end{matrix}$, qui n'est autre que l'aldéhyde anisique et qui prend naissance dans l'oxydation de l'essence d'anis (éther méthylique de l'allylphénol) $C^{10}H^{12}O = C^6H^4\Big\{\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\end{matrix}$.

$$\underset{\text{Essence d'anis.}}{C^6H^4\Big\{\begin{matrix}C^3H^5\\OCH^3\end{matrix}} + \underset{\text{Oxygène.}}{3O^2} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde anisique.}}{C^6H^4\Big\{\begin{matrix}CHO\\OCH^3\end{matrix}}$$

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] DE LA SÉRIE AROMATIQUE

[illegible] peuvent fixer les [illegible] en donnant les [illegible] en hydrogène. [illegible] l'une rupture de l'in- [illegible] les analogues avec les [illegible] en général [illegible] nous les décrivons comme [illegible] de la série aromatique.

Tel [illegible] de benzine $C^6H^6Cl^6$ et le bichlorure, téchlorure et hexachlorure de la benzine monochlorée.

C^6H^5Cl,Cl^2; C^6H^5Cl,Cl^4; C^6H^5Cl,Cl^6.

Le bichlorure et tétrachlorure de naphtaline $C^{10}H^8,Cl^2$ et $C^{10}H^8Cl^4$, et les chlorures ou bromures des naphtalines chlorées ou bromées.

Les acides hydrophtaliques (t. II, p. 480), les acides hydropyromellique et hydroprehnitique $C^6H^2(H^4)(CO^2H)^4$ (t. II, p. 489).

L'acide hydromellique $C^6(H^6)(CO^2H)^6$ (t. II, p. 490).

Mais il existe aussi des produits d'addition hydrogénés des carbures d'hydrogène et on a décrit notamment un bihydrure $C^{14}H^{10}(H^2)$ et un hexahydrure d'anthracène $C^{14}H^{10}(H^6)$, un tétrahydrure de phénanthrène $C^{14}H^{10}(H^4)$, etc.

A cette même classe de composés appartiennent l'essence de térébenthine et ses nombreux isomères et polymères, et enfin un certain nombre de corps qu'on a décrits sous le nom de camphres.

L'essence de térébenthine, les essences d'athamanta, de bergamote, de bornéo, de bouleau, de camomille, de caoutchouc, de carvi, de citron, de coriandre, d'élémi, de gaultheria (hydrocarbonée), de genièvre, de girofle (hydrocarbonée), de gomart, de houblon, d'impératoire, de laurier, d'orange, de persil, de poivre, de sabine, de Tolu, de thym (hydrocarbonée), de valériane (hydrocarbonée), et d'autres encore, présentent, toutes la formule $C^{10}H^{16}$.

Les essences de copahu et de cubèbe paraissent avoir une formule multiple de celle-ci, $C^{20}H^{32}$ probablement.

Nous ne nous occuperons ici que de l'essence de térébenthine, la mieux étudiée et la plus importante de toutes.

Essence de térébenthine (*térébenthène*) $C^{10}H^{16}$. Elle doit être considérée comme un bihydrure de cymène $C^{10}H^{14}(H^2) = C^6H^4(H^2)\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}\right.$. — On extrait du *pinus maritima* des Landes et du *pinus australis* du sud des États-Unis un hydrocarbure dont la formule est $C^{10}H^{16}$. Les hydrocarbures de ces deux provenances ne sont cependant pas identiques; l'un, celui des Landes, est connu sous le nom d'essence française et dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière, celui d'Amérique a reçu le nom d'essence anglaise et tourne à droite. Du reste, ces essences ne diffèrent que par leur pouvoir rotatoire.

Un grand nombre de végétaux contiennent des essences isomères ou polymères de l'essence de térébenthine; celles de ces essences qui répondent à la formule $C^{10}H^{16}$, se confondent tellement par leurs propriétés chimiques, avec l'essence de térébenthine, et

l'acide chlorhydrique à 100° on obtient un éther chlorhydrique.

$$\underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{17}.OH} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Bornéol chlorhydrique.}}{C^{10}H^{17}.Cl}$$

Lorsqu'on traite le bornéol sodé qui prend naissance en même temps que le camphre sodé dans l'action du sodium sur le camphre des Laurinées, par l'iodure de méthyle, on obtient l'éther bornéo-méthylique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\CH^3\end{matrix}\right\}O$, liquide bouillant à 195°, d'une odeur de camphre.

Ce même bornéol sodé, mis en réaction avec de l'anhydride acétique, fournit l'acétate de bornéol, liquide bouillant à 230°.

$$\underset{\text{Bornéol sodé.}}{\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acétate de bornéol.}}{\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

A côté du bornéol viennent se placer : le *géraniol* $C^{10}H^{18}O$, liquide bouillant à 232° et contenu dans l'essence de géranium indien, et les camphres qui se trouvent dans les essences de cajeput, de coriandre et dans l'alcool de garance. Ces corps sont isomériques avec le bornéol.

L'essence de menthe renferme un camphre $C^{10}H^{20}O$ qui est également un alcool monatomique et qu'on a désigné sous le nom de *menthol;* il fond à 36° et bout à 210°. Les déshydratants lui font perdre H^2O et le convertissent en menthène $C^{10}H^{18}$, hydrocarbure bouillant à 163°.

Les feuilles d'*Eucalyptus globulus*, arbre originaire de la terre de Van-Diemen, contiennent un camphre particulier, l'*eucalyptol* $C^{12}H^{20}O$; le pentachlorure de phosphore le convertit en eucalyptène $C^{12}H^{18}$.

Le camphre de *patchouli* $C^{15}H^{28}O$ fond à 55° et bout à 296°; avec le chlorure de zinc, il donne un hydrocarbure $C^{15}H^{26}$, bouillant à 250°.

COMPOSÉS CYANOGÉNÉS

L'azote fonctionnant le plus souvent comme trivalent, bien qu'il soit pentatomique, et le carbone étant tétratomique, trois unités d'atomicité d'un atome de ce dernier corps peuvent être satisfaites

4° En faisant agir le stéarate de sodium à 200° sur une combinaison solide d'acide chlorhydrique et d'essence de térébenthine, que nous étudierons bientôt sous le nom de monochlorhydrate de térébenthène, on régénère un carbure dont la formule est $C^{10}H^{16}$. Ce corps a reçu le nom de camphène, il est cristallisé et tourne à gauche ou à droite selon qu'il dérive de l'essence française ou de l'essence anglaise ; en substituant dans sa préparation l'acétate au stéarate de sodium, on obtient le même hydrocarbure, mais alors il est inactif.

Le camphène, soumis à l'action du noir de platine en présence de l'air paraît s'oxyder ; il serait possible qu'il se formât, dans ce cas, du camphre des laurinées :

$$\underset{\text{Camphène.}}{2C^{10}H^{16}} + \underset{\text{Oxygène.}}{\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Camphre des laurinées.}}{2C^{10}H^{16}O}$$

5° L'acide chlorhydrique est susceptible de se combiner à l'essence de térébenthine en plusieurs proportions. Lorsqu'on fait agir sur cette essence un courant d'acide chlorhydrique gazeux, on obtient un produit qui a pour formule $C^{10}H^{16},HCl$. C'est le monochlorhydrate de térébenthène ; si, au contraire, on fait agir sur l'essence une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique et qu'on prolonge l'action pendant plusieurs semaines, il se dépose des cristaux qui ont pour formule $C^{10}H^{16},2HCl$, et que l'on nomme bichlorhydrate de terpilène. Ce bichlorhydrate peut s'obtenir au moyen de l'acide gazeux, en substituant l'essence de citron à son isomère l'essence de térébenthine ; on l'appelle encore par cette raison bichlorhydrate de citrène.

Enfin, lorsqu'on dirige un courant d'acide chlorhydrique à travers une solution d'essence de térébenthine dans l'acide acétique, on obtient un chlorhydrate appelé chlorhydrate intermédiaire ou chlorhydrate de dipyrolène ; ce corps a pour formule $C^{20}H^{32},3HCl$.

Le térébène se combine aussi directement avec l'acide chlorhydrique et produit un chlorhydrate cristallisé $C^{10}H^{16},HCl$, peu stable, que l'eau seule dédouble à la température ordinaire en acide chlorhydrique et en camphène cristallisé $C^{10}H^{16}$ (Riban).

6° Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent naissance aux mêmes dérivés que l'acide chlorhydrique ; toutefois le biiodhydrate a été obtenu par un procédé différent (voy. plus bas 12).

On conçoit aussi l'existence de composés oxygénés, sulfurés, etc., du cyanogène, qui correspondent à l'eau oxygénée $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

C'est ainsi que l'on peut se rendre compte de la constitution de l'acide persulfocyanique $Cy^2H^2S^3$ et du persulfocyanogène Cy^2HS^3. Le premier de ces corps peut être envisagé comme une combinaison d'acide sulfhydrique et de bisulfure de cyanogène, et le second comme résultant de la substitution de Cy à H dans le premier.

Acide persulfocyanique. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S.$

Persulfocyanogène. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S.$

Le cyanogène peut encore se substituer à une partie ou à la totalité de l'hydrogène de l'ammoniaque. Les composés ainsi engendrés sont :

la cyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

la dicyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\H\end{matrix}\right\}Az$

et la tricyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Az$

Il peut enfin remplacer l'oxhydryle dans les alcools polyatomiques et donner naissance à des cyanhydrines complétement analogues aux chlorhydrines et aux bromhydrines.

Ainsi, au glycol $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ correspondent : la cyanhydrine $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cy\end{matrix}\right.$, et la dicyanhydrine ou cyanure d'éthylène $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right.$.

Mais là ne s'arrête pas l'histoire des composés cyanogénés. Ces composés jouissent de la singulière propriété de donner naissance à un grand nombre de polymères. Au cyanogène libre $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ correspond un corps noir, le paracyanogène, dont on ne connaît pas le degré de condensation, mais qui est sûrement un polymère du cyanogène, $\left.\begin{matrix}Cy^n\\Cy^n\end{matrix}\right\}$.

Tout récemment on a découvert un polymère de l'acide cyanhydrique qui est probablement $(CyH)^3$; d'autre part, les cyanures

ont la propriété de donner naissance à des cyanures doubles. Parmi ces corps, il en est qui sont semblables aux chlorures doubles, mais il en est aussi que leurs caractères ne permettent pas d'assimiler à ces sels; ils paraissent résulter, non point d'une juxtaposition de deux molécules, mais d'une vraie combinaison atomique constituant des cyanures condensés $\left.\begin{matrix}Cy^n\\M^n\end{matrix}\right\}$.

Au chlorure CyCl correspond un chlorure solide Cy^3Cl^3, dont la condensation est triple. Les bromures et iodures de cyanogène condensés ne sont pas connus jusqu'à ce jour.

A l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$, correspondent l'acide dicyanique $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ et l'acide tricyanique ou cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

A la cyanamide correspond un polymère, la mélamine et son isomère, le mélam, $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$; cette triamide peut être convertie, au moyen des alcalis, en acide cyanurique et ammoniaque par la substitution de 3OH à $3AzH^2$, mais cette substitution peut se faire par degrés, de là : l'amméline $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\OH\end{matrix}\right.$, l'acide mélanurique $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, l'acide cyanurique $Cy^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ et l'acide sulfo-mellonique $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SH\\SH\end{matrix}\right.$, en introduisant le groupe SH au lieu du groupe OH.

Enfin, AzH^2 peut être remplacé par Cl. Par une telle substitution on obtient la chloro-cyanamide $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\Cl\end{matrix}\right.$.

A la dicyanamide $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H\end{matrix}\right\}Az$ correspondent l'hydromellon $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}(AzH)''\\(AzH)''\\(AzH)''\end{matrix}\right.$ et l'acide cyamélurique $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}Az'''\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ ou $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}AzH''\\AzH''\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, suivant que l'on adopte pour ce corps la formule $C^6H^3Az^7O^3$ donnée par Liebig ou la formule $C^6H^4Az^8O^2$ proposée par Gerhardt.

La tricyanamide est inconnue.

Ajoutons que la triatomicité du cyanogène a été mise en évidence par les expériences de M. Gautier et par celles de M. Gal. Ces chimistes ont montré, chacun de leur côté, que la plupart des composés cyanogénés, acide cyanhydrique, éthers cyanhydriques, éthers cyaniques, peuvent fixer HCl, HBr ou HI à la manière de l'ammoniaque, en donnant des composés cristallisables.

Cyanogène libre. Ce corps peut être obtenu par la déshydratation de l'oxamide.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underbrace{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix} = \left.\begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}}_{\text{Cyanogène libre.}}$$

On le prépare ordinairement par la distillation sèche du cyanure de mercure.

$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{\left.\begin{matrix} Hg'' \\ Cy^2 \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mercure.}}{Hg} + \underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}}$$

Il se forme toujours, dans cette opération, un résidu noir qui a la même composition que le cyanogène et qui se convertit intégralement en ce dernier corps, lorsqu'on le chauffe dans un gaz inerte ; c'est le paracyanogène $\left.\begin{matrix} Cy^n \\ Cy^n \end{matrix}\right\}$.

Le cyanogène est gazeux à la température ordinaire ; il se liquéfie entre — 25° et — 30° ; au-dessous de — 34°, il se solidifie ; il est un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Chauffé avec un métal alcalin, le cyanogène donne un cyanure métallique.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\}}$$

En présence de la potasse caustique, il donne naissance à un mélange de cyanure et de cyanate au même titre que le chlore fournit un mélange de chlorure et d'hypochlorite.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanate de potassium.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ K \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O}$$

Le cyanogène s'unit directement à plusieurs alcalis organiques en fournissant des alcaloïdes nouveaux. On obtient toujours de l'acide oxalique parmi les produits de décomposition de ces alcalis

cyanés, ce qui se conçoit, puisque le cyanogène représente de l'oxalate d'ammonium, moins de l'eau.

Le cyanogène peut s'unir directement avec une ou deux molécules d'acide sulfhydrique, en donnant les deux composés $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ et $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}S^2$.

Sa solution aqueuse brunit rapidement et contient alors des produits ulmiques et de l'oxalate d'ammonium.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix}CAz\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Oxalate. d'ammonium.}}{\begin{matrix}CO.O.AzH^4\\|\\CO.O.AzH^4\end{matrix}}$$

L'hydrogène naissant le convertit en éthylène-diamine.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix}CAz\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{4\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\begin{matrix}CH^2.AzH^2\\|\\CH^2.AzH^2\end{matrix}}$$

Acide cyanhydrique. — Pour obtenir l'acide cyanhydrique anhydre, on fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré, parfaitement sec, à travers un tube plein de cyanure de mercure desséché, que l'on chauffe avec du sable chaud. On recueille dans un récipient refroidi l'acide qui se dégage.

$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Sulfure de mercure.}}{Hg''S} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}\right)}$$

A mesure que la décomposition du cyanure de mercure se fait, la masse contenue dans le tube devient noire. Pour que l'acide obtenu soit pur, on doit arrêter l'opération pendant qu'il reste encore du cyanure indécomposé, c'est-à-dire blanc, à la partie antérieure du tube ; sans cette précaution, un peu d'acide sulfhydrique pourrait se dissoudre dans l'acide cyanhydrique.

Ordinairement on prépare l'acide cyanhydrique par le procédé de Wœhler, qui consiste à chauffer dans un ballon dix parties de ferrocyanure de potassium avec un mélange de huit parties d'acide sulfurique et de quatorze parties d'eau, à diriger les vapeurs d'abord dans un flacon vide entouré d'eau tiède, et ensuite par un tube rempli de morceaux de chlorure de calcium. A la sortie de ce

l'acide chlorhydrique à 100° on obtient un éther chlorhydrique.

$$\underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{17}.OH} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Bornéol chlorhydrique.}}{C^{10}H^{17}.Cl}$$

Lorsqu'on traite le bornéol sodé qui prend naissance en même temps que le camphre sodé dans l'action du sodium sur le camphre des Laurinées, par l'iodure de méthyle, on obtient l'éther bornéométhylique $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\CH^3\end{matrix}\right\}O$, liquide bouillant à 195°, d'une odeur de camphre.

Ce même bornéol sodé, mis en réaction avec de l'anhydride acétique, fournit l'acétate de bornéol, liquide bouillant à 230°.

$$\underset{\text{Bornéol sodé.}}{\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Acétate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acétate de bornéol.}}{\left.\begin{matrix}C^{10}H^{17}\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

A côté du bornéol viennent se placer : le *géraniol* $C^{10}H^{18}O$, liquide bouillant à 232° et contenu dans l'essence de géranium indien, et les camphres qui se trouvent dans les essences de cajeput, de coriandre et dans l'alcool de garance. Ces corps sont isomériques avec le bornéol.

L'essence de menthe renferme un camphre $C^{10}H^{20}O$ qui est également un alcool monatomique et qu'on a désigné sous le nom de *menthol;* il fond à 36° et bout à 210°. Les déshydratants lui font perdre H^2O et le convertissent en menthène $C^{10}H^{18}$, hydrocarbure bouillant à 163°.

Les feuilles d'*Eucalyptus globulus*, arbre originaire de la terre de Van-Diemen, contiennent un camphre particulier, l'*eucalyptol* $C^{12}H^{20}O$; le pentachlorure de phosphore le convertit en eucalyptène $C^{12}H^{18}$.

Le camphre de *patchouli* $C^{15}H^{28}O$ fond à 55° et bout à 296°; avec le chlorure de zinc, il donne un hydrocarbure $C^{15}H^{26}$, bouillant à 250°.

COMPOSÉS CYANOGÉNÉS

L'azote fonctionnant le plus souvent comme trivalent, bien qu'il soit pentatomique, et le carbone étant tétratomique, trois unités d'atomicité d'un atome de ce dernier corps peuvent être satisfaites

par les trois unités d'atomicité agissantes d'un atome d'azote, la quatrième demeurant libre ; en d'autres termes le radical CAz est triatomique et monovalent comme on le voit par la formule suivante :

$$[-C^{IV} \equiv Az^{V} = \}]'$$

Un tel radical existe de fait, et le groupe des composés qui lui correspondent est fort important ; on lui a donné le nom de cyanogène, et pour rendre moins compliquées les formules des corps dans la constitution desquels il entre, on le représente par le symbole Cy = CAz.

Le cyanogène peut être considéré comme un radical composé qui se place à côté des halogènes (chlore, brome, iode, fluor).

Le cyanogène libre, comme le chlore, le brome et l'iode, a une molécule double et correspond à la formule $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$; si, dans sa molécule, on substitue un atome d'hydrogène, un atome de métal ou un radical alcoolique monatomique à un groupe CAz, on obtient l'acide cyanhydrique $\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}$, un cyanure métallique $\left.\begin{matrix}CAz\\M'\end{matrix}\right\}$, ou un cyanure alcoolique $\left.\begin{matrix}CAz\\R'\end{matrix}\right\}$. Si le cyanogène est remplacé par le chlore, le brome ou l'iode, il se produit du chlorure, du bromure ou de l'iodure de cyanogène.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\}$$

Le cyanogène peut également se substituer à une partie ou à la totalité de l'hydrogène contenu dans l'eau et ses congénères, les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique ; de là : l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$, l'anhydride cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}O^{*}$, l'acide sulfocyanhydrique ou mieux sulfocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$, l'anhydrosulfide sulfocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^{*}$, l'acide séléniocyanhydrique ou mieux séléniocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Se$, l'anhydrosélénide séléniocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Se^{*}$; enfin l'acide tellurocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}Te^{*}$ et l'anhydrotelluride tellurocyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Te^{*}$.

Parmi ces composés, ceux-là sont inconnus que nous avons marqués d'un astérique.

On conçoit aussi l'existence de composés oxygénés, sulfurés, etc., du cyanogène, qui correspondent à l'eau oxygénée $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

C'est ainsi que l'on peut se rendre compte de la constitution de l'acide persulfocyanique $Cy^2H^2S^3$ et du persulfocyanogène Cy^2HS^3. Le premier de ces corps peut être envisagé comme une combinaison d'acide sulfhydrique et de bisulfure de cyanogène, et le second comme résultant de la substitution de Cy à H dans le premier.

Acide persulfocyanique. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S.$

Persulfocyanogène. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S.$

Le cyanogène peut encore se substituer à une partie ou à la totalité de l'hydrogène de l'ammoniaque. Les composés ainsi engendrés sont :

la cyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$

la dicyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\H\end{matrix}\right\}Az$

et la tricyanamide. . . . . $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right\}Az$

Il peut enfin remplacer l'oxhydryle dans les alcools polyatomiques et donner naissance à des cyanhydrines complétement analogues aux chlorhydrines et aux bromhydrines.

Ainsi, au glycol $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ correspondent : la cyanhydrine $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\Cy\end{matrix}\right.$, et la dicyanhydrine ou cyanure d'éthylène $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right.$.

Mais là ne s'arrête pas l'histoire des composés cyanogénés. Ces composés jouissent de la singulière propriété de donner naissance à un grand nombre de polymères. Au cyanogène libre $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ correspond un corps noir, le paracyanogène, dont on ne connaît pas le degré de condensation, mais qui est sûrement un polymère du cyanogène. $\left.\begin{matrix}Cy^n\\Cy^n\end{matrix}\right\}$.

Tout récemment on a découvert un polymère de l'acide cyanhydrique qui est probablement $(CyH)^3$; d'autre part, les cyanures

ont la propriété de donner naissance à des cyanures doubles. Parmi ces corps, il en est qui sont semblables aux chlorures doubles, mais il en est aussi que leurs caractères ne permettent pas d'assimiler à ces sels; ils paraissent résulter, non point d'une juxtaposition de deux molécules, mais d'une vraie combinaison atomique constituant des cyanures condensés $\left.\begin{matrix}Cy^n\\M^n\end{matrix}\right\}$.

Au chlorure CyCl correspond un chlorure solide Cy^3Cl^3, dont la condensation est triple. Les bromures et iodures de cyanogène condensés ne sont pas connus jusqu'à ce jour.

A l'acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$, correspondent l'acide dicyanique $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ et l'acide tricyanique ou cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

A la cyanamide correspond un polymère, la mélamine et son isomère, le mélam, $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$; cette triamide peut être convertie, au moyen des alcalis, en acide cyanurique et ammoniaque par la substitution de 3OH à $3AzH^2$, mais cette substitution peut se faire par degrés, de là : l'amméline $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\OH\end{matrix}\right.$, l'acide mélanurique $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, l'acide cyanurique $Cy^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ et l'acide sulfo-mellonique $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SH\\SH\end{matrix}\right.$, en introduisant le groupe SH au lieu du groupe OH.

Enfin, AzH^2 peut être remplacé par Cl. Par une telle substitution on obtient la chloro-cyanamide $Cy^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\Cl\end{matrix}\right.$.

A la dicyanamide $\left.\begin{matrix}Cy^2\\H\end{matrix}\right\}Az$ correspondent l'hydromellon $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}(AzH)''\\(AzH)''\\(AzH)''\end{matrix}\right.$ et l'acide cyamélurique $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}Az'''\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ ou $(Cy^2)^3\left\{\begin{matrix}AzH''\\AzH''\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, suivant que l'on adopte pour ce corps la formule $C^6H^3Az^7O^3$ donnée par Liebig ou la formule $C^6H^4Az^8O^2$ proposée par Gerhardt.

La tricyanamide est inconnue.

Ajoutons que la triatomicité du cyanogène a été mise en évidence par les expériences de M. Gautier et par celles de M. Gal. Ces chimistes ont montré, chacun de leur côté, que la plupart des composés cyanogénés, acide cyanhydrique, éthers cyanhydriques, éthers cyaniques, peuvent fixer HCl, HBr ou HI à la manière de l'ammoniaque, en donnant des composés cristallisables.

Cyanogène libre. Ce corps peut être obtenu par la déshydratation de l'oxamide.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\begin{matrix} CO.AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underbrace{\begin{matrix} CAz \\ | \\ CAz \end{matrix} = \left.\begin{matrix} CAz \\ CAz \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}}_{\text{Cyanogène libre.}}$$

On le prépare ordinairement par la distillation sèche du cyanure de mercure.

$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{\left.\begin{matrix} Hg'' \\ Cy^2 \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Mercure.}}{Hg} + \underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}}$$

Il se forme toujours, dans cette opération, un résidu noir qui a la même composition que le cyanogène et qui se convertit intégralement en ce dernier corps, lorsqu'on le chauffe dans un gaz inerte ; c'est le paracyanogène $\left.\begin{matrix} Cy^n \\ Cy^n \end{matrix}\right\}$.

Le cyanogène est gazeux à la température ordinaire ; il se liquéfie entre — 25° et — 30° ; au-dessous de — 34°, il se solidifie ; il est un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Chauffé avec un métal alcalin, le cyanogène donne un cyanure métallique.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\}}$$

En présence de la potasse caustique, il donne naissance à un mélange de cyanure et de cyanate au même titre que le chlore fournit un mélange de chlorure et d'hypochlorite.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix} K \\ Cy \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyanate de potassium.}}{\left.\begin{matrix} Cy \\ K \end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O}$$

Le cyanogène s'unit directement à plusieurs alcalis organiques en fournissant des alcaloïdes nouveaux. On obtient toujours de l'acide oxalique parmi les produits de décomposition de ces alcalis

cyanés, ce qui se conçoit, puisque le cyanogène représente de l'oxalate d'ammonium, moins de l'eau.

Le cyanogène peut s'unir directement avec une ou deux molécules d'acide sulfhydrique, en donnant les deux composés $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ et $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}S^2$.

Sa solution aqueuse brunit rapidement et contient alors des produits ulmiques et de l'oxalate d'ammonium.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix}CAz\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Eau.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Oxalate. d'ammonium.}}{\begin{matrix}CO.O.AzH^4\\|\\CO.O.AzH^4\end{matrix}}$$

L'hydrogène naissant le convertit en éthylène-diamine.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{\begin{matrix}CAz\\|\\CAz\end{matrix}} + \underset{\text{Hydrogène.}}{4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Éthylène-diamine.}}{\begin{matrix}CH^2.AzH^2\\|\\CH^2.AzH^2\end{matrix}}$$

Acide cyanhydrique. — Pour obtenir l'acide cyanhydrique anhydre, on fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré, parfaitement sec, à travers un tube plein de cyanure de mercure desséché, que l'on chauffe avec du sable chaud. On recueille dans un récipient refroidi l'acide qui se dégage.

$$\underset{\text{Cyanure de mercure.}}{\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S} = \underset{\text{Sulfure de mercure.}}{Hg''S} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}\right)}$$

A mesure que la décomposition du cyanure de mercure se fait, la masse contenue dans le tube devient noire. Pour que l'acide obtenu soit pur, on doit arrêter l'opération pendant qu'il reste encore du cyanure indécomposé, c'est-à-dire blanc, à la partie antérieure du tube ; sans cette précaution, un peu d'acide sulfhydrique pourrait se dissoudre dans l'acide cyanhydrique.

Ordinairement on prépare l'acide cyanhydrique par le procédé de Wœhler, qui consiste à chauffer dans un ballon dix parties de ferrocyanure de potassium avec un mélange de huit parties d'acide sulfurique et de quatorze parties d'eau, à diriger les vapeurs d'abord dans un flacon vide entouré d'eau tiède, et ensuite par un tube rempli de morceaux de chlorure de calcium. A la sortie de ce

alcools polyatomiques, quel que soit le dégré d'éthérification que l'on cherche à obtenir. Ainsi, l'on a pu préparer, par ce moyen, aussi bien les éthers cyanhydriques du glycol que ceux de l'alcool, et, avec le premier de ces corps, aussi bien la monocyanhydrine que la dicyanhydrine.

Pour préparer les éthers cyanhydriques des alcools monatomiques, on peut encore distiller les sels alcalins de leurs éthers acides avec du cyanure de potassium.

$$SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}AzC\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\AzC\end{matrix}\right\} + SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$$

Éthyl-sulfate de potassium. — Cyanure de potassium. — Cyanure d'éthyle. — Sulfate potassique.

On les obtient encore en déshydratant le sel ammoniacal d'un acide monatomique appartenant à la série supérieure à celle dont on veut obtenir le nitrile, ou bien l'amide de cet acide.

$$\left.\begin{matrix}CH^3-CO\\AzH^4\end{matrix}\right\}O = 2H^2O + CH^3-CAz$$

Acétate d'ammonium. — Eau. — Acétonitrile ou cyanure de méthyle.

$$\left.\begin{matrix}CH^3-CO\\H^2\end{matrix}\right\}Az = H^2O + CH^3-CAz$$

Acétamide. — Eau. — Acétonitrile.

Cette déshydratation s'effectue soit en distillant directement les sels ammoniacaux, soit en les distillant avec de l'anhydride phosphorique, ou avec le perchlorure ou persulfure de phosphore.

Les nitriles étant identiques avec les éthers cyanhydriques, on a deux noms pour chacun d'eux ; le corps C^2H^5-CAz est le cyanure d'éthyle ou propionitrile, le composé $C\,H^{11}-CAz$ est désigné par les mots cyanure d'amyle ou capronitrile, suivant qu'on l'envisage, comme éther cyanhydrique de l'alcool correspondant ou comme formé par la déshydratation de l'amide appartenant à la série supérieure.

Dans la série aromatique on prépare encore les cyanures des radicaux phénoliques, en distillant un mélange intime de cyanure de potassium et du sel de potassium de l'acide sulfo-conjugué correspondant.

$$C^6H^5-SO^3K + \left.\begin{matrix}K\\AzC\end{matrix}\right\} = SO^3K^2 + C^6H^5-CAz$$

Phénysulfite de potassium. — Cyanure de potassium. — Sulfite de potassium. — Cyanure de phényle.

Les éthers cyanhydriques des alcools monatomiques soumis à

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\} + 2H^2O = \left.\begin{matrix}CHO\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$$

Acide cyanhydrique. Eau. Formiate d'ammonium.

L'hydrogène naissant convertit l'acide cyanhydrique en méthylamine.

$$CHAz + 2H^2 = CH^3 - AzH^2$$

Acide cyanhydrique. Hydrogène. Méthylamine.

Ainsi que M. Gautier l'a observé, l'acide cyanhydrique se combine directement avec l'acide iodhydrique et avec l'acide chlorhydrique en donnant des composés cristallisables CAzH.HI, CAzH.HCl. Ces combinaisons s'expliquent aisément. L'acide cyanhydrique étant, d'après l'hypothèse que nous avons admise,

$$H - C^{IV} \equiv Az^{V} = \}$$

son chlorhydrate est

$$H - C^{IV} \equiv Az^{V} < \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$$

Cyanures métalliques. L'acide cyanhydrique peut échanger son hydrogène contre un métal et donner naissance à des cyanures; ces cyanures renferment le radical cyanogène un nombre de fois égal à celui qui exprime la valeur de substitution du métal dans le composé formé.

Les cyanures métalliques s'unissent entre eux pour former des cyanures doubles. Souvent ces cyanures sont de vrais sels doubles dans lesquels on peut constater, à l'aide de réactifs appropriés, les deux métaux constituants; tels sont les cyanures doubles de potassium et de cadmium, de potassium et d'argent, etc.

D'autres fois, ce sont des composés dans lesquels un des métaux ne peut plus être décelé par ses réactifs ordinaires, à moins qu'on ne détruise la molécule. On suppose, dans ce dernier cas, que l'un des métaux contribue avec le cyanogène à la constitution d'un radical composé auquel est uni l'autre métal. On désigne de tels corps par un nom qui, tout en rappelant leur composition, éloigne l'idée de les considérer comme des cyanures doubles. Ainsi l'on dit : cupro-cyanure de potassium, ferro-cyanure de sodium, platino-cyanure d'ammonium.

Les principaux composés de cet ordre sont les ferro-cyanures et les ferri-cyanures, les cobalto-cyanures et cobalti-cyanures, les

nickelo-cyanures, les mangano- et mangani-cyanures, les cupro-cyanures et les platino-cyanures.

Les plus importants sont les ferro-cyanures et les ferri-cyanures.

Ferro-cyanures. Quand on précipite un sel ferreux par un cyanure alcalin, il se forme un précipité rouge brun qui se redissout dans un excès de réactif : la liqueur évaporée laisse déposer de beaux cristaux jaunes d'un composé que l'on nomme : ferro-cyanure de potassium, cyano-ferrure de potassium, prussiate jaune de potassium, etc. Ces cristaux répondent à la formule $Fe''Cy^2,4KCy + 3H^2O$. Toutefois cette formule, dans laquelle ce sel est considéré comme un cyanure double, n'est point acceptable; on doit lui substituer la formule $(FeCy^6)^{IV}K^4 + 3H^2O$, dans laquelle le potassium est considéré comme uni au radical tétratomique $(FeCy^6)$ (*ferro-cyanogène*).

Le ferro-cyanure de potassium est neutre, n'est pas vénéneux et se dissout facilement dans l'eau ; sa solution est précipitée par la plupart des solutions métalliques ; il se forme ainsi des corps qui dérivent du ferro-cyanure potassique par la substitution d'un autre métal au potassium.

$$\underset{\text{Ferro-cyanure potassique.}}{(FeCy^6)^{IV}K^4} + \underset{\text{Azotate neutre de plomb.}}{2\left[\begin{matrix}(AzO^2)^2\\ Pb''\end{matrix}\Big\}O^2\right]} = \underset{\text{Ferro-cyanure de plomb.}}{(FeCy^6)^{IV}Pb^2} + \underset{\text{Azotate de potassium.}}{4\left(\begin{matrix}AzO^2\\ K\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

Traité par l'acide chlorhydrique, le prussiate jaune de potassium échange son potassium contre de l'hydrogène, et l'on obtient des paillettes cristallines blanches d'acide ferro-cyanhydrique $(FeCy^6)^{IV}H^4$.

Verse-t-on une solution de ferro-cyanure de potassium ou d'acide ferro-cyanhydrique dans une solution d'un sel de fer au maximum, il se forme un précipité bleu (bleu de Prusse). Pour comprendre la constitution d'un tel corps on doit considérer que les sels ferriques renferment un double atome de fer Fe^2, fonctionnant comme radical hexatomique. Ce double atome ne pouvant pas se substituer à moins de six atomes de potassium et le ferro-cyanure potassique n'en renfermant que quatre, la réaction s'établit entre trois molécules de ferro-cyanure et deux de sel ferrique.

$$\underset{\text{Ferro-cyanure potassique.}}{3\left[\begin{matrix}(FeCy^6)^{IV}\\ K^4\end{matrix}\Big\}\right]} + \underset{\text{Sulfate ferrique.}}{2\left[\begin{matrix}Fe^{2VI}\\ (SO^2)^5\end{matrix}\Big\}O^6\right]} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{6\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\ K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right)} + \underset{\text{Ferro-cyanure ferrique (bleu de Prusse).}}{(FeCy^6)^3(Fe^2)^2}$$

Lorsqu'on remplace, dans cette opération, le sel ferrique par un sel ferreux, la réaction s'établit entre une molécule de ferro-cyanure et deux molécules du sel ferreux : il se fait du cyano-ferrure ferreux.

$$\underset{\text{Ferro-cyanure potassique.}}{(FeCy^6)^{IV}K^4} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\Big\}O^2\right)} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right)} + \underset{\text{Ferro-cyanure. ferreux.}}{(FeCy^6)^{IV}Fe''^2}$$

Le ferro-cyanure ferreux qui est blanc, se transforme, au contact de l'air, en un mélange de bleu de Prusse et de sesquioxyde de fer.

$$\underset{\text{Ferro-cyanure ferreux.}}{6[(FeCy^6)^{IV}Fe^2]} + \underset{\text{Oxygène.}}{3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big\}\right)} = \underset{\text{Ferro-cyanure ferrique (bleu de Prusse).}}{2[(FeCy^6)^3(Fe^2)^2]} + \underset{\text{Sesquioxyde de fer.}}{2Fe^2O^3}$$

Dans l'industrie on prépare toujours le bleu de Prusse de cette manière. Aussi lorsqu'on veut isoler ce corps, à l'état de pureté, de celui qui fournit le commerce, doit-on pulvériser ce dernier et le traiter par l'acide chlorhydrique, afin de dissoudre l'oxyde ferrique qu'il renferme.

Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, le ferro-cyanure de potassium donne de l'acide cyanhydrique et un ferro-cyanure double de ferrosum et de potassium $FeCy^6(Fe,K^2)$, c'est cette réaction qu'on utilise, pour la préparation de l'acide cyanhydrique (Voy. plus haut).

Lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique concentré il se dégage de l'oxyde de carbone pur, en vertu de l'équation.

$$\underset{\text{Ferro-cyanure de potassium.}}{Fe(CAz)^6K^4} + \underset{\text{Acide sulfurique}}{6\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\Big\}O^2\right)} + \underset{\text{Eau.}}{6\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right)}$$

$$= \underset{\text{Sulfate de fer.}}{\begin{matrix}SO^{2''}\\Fe''\end{matrix}\Big\}O^2} + \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{2\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\K^2\end{matrix}\Big\}O^2\right)} + \underset{\text{Sulfate d'ammonium.}}{3\left(\begin{matrix}SO^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\Big\}O^2\right)} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{6CO}$$

Cette réaction sert à la préparation de l'oxyde de carbone pur (t. I, p. 190).

Ferri-cyanures. Par l'action d'un courant de chlore sur la solution d'un ferro-cyanure, il se produit du chlorure de potassium, en même temps qu'un nouveau corps de couleur rouge que l'on sépare du chlorure potassique par des cristallisations répétées. Ce

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right) = \left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right)$$

Cyanure de mercure. — Chlore. — Chlorure de mercure. — Chlorure de cyanogène.

Le chlorure de cyanogène gazeux se solidifie par un froid de — 18°, fond à — 15° et entre en ébullition à — 12°, sous la pression ordinaire de l'atmosphère; l'eau en dissout 25 fois, l'éther 50 fois et l'alcool 100 fois son volume. Les solutions de chlorure de cyanogène sont fort vénéneuses. Abandonné à lui-même dans des tubes scellés à la lampe, le chlorure de cyanogène gazeux se convertit lentement en chlorure solide.

Les alcalis transforment le chlorure de cyanogène en chlorure et cyanate, ou plutôt en chlorure, anhydride carbonique et ammoniaque; ces deux derniers corps se produisent secondairement dans l'action de l'alcali sur le cyanate formé.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure de cyanogène. — Potasse. — Cyanate de potassium. — Chlorure de potassium. — Eau.

En faisant passer un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique concentré et refroidi à 0°, on voit, à un certain moment, se séparer du liquide une couche plus légère, qui est un mélange de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique. Si, après avoir lavé ce liquide à l'eau glacée, on l'additionne d'oxyde de mercure, dans un récipient refroidi, pour fixer l'acide cyanhydrique, et qu'on distille ensuite en faisant passer les vapeurs sur du chlorure de calcium, on obtient un liquide volatil à 15°,5, solidifiable à — 5° ou — 6°, non inflammable, et dont la formule est CyCl. C'est le chlorure de cyanogène sous sa modification liquide.

Longtemps on a cru que ce corps correspondait à la formule double Cy^2Cl^2. Mais sa densité de vapeur, qui a été déterminée par M. Salet, a prouvé qu'il correspond comme le chlorure gazeux à la formule simple $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$. Le chlorure de cyanogène liquide se conserve indéfiniment s'il est pur, mais si on le prépare en faisant passer du chlore dans de l'acide cyanhydrique dilué et distillant simplement, sans laver à l'eau glacée ni traiter par l'oxyde de mercure, le produit qu'on obtient se transforme promptement en chlorure de cyanogène solide.

Par l'action du chlore en excès sur l'acide cyanhydrique anhydre,

Le cobalt forme deux séries de composés, les cobalto-cyanures correspondants aux ferro-cyanures et les cobalti-cyanures analogues aux ferri-cyanures; tels que le cobalto-cyanure de potassium $(CoCy^6)^{IV}K^4$ et le cobalti-cyanure de potassium $(Co^2Cy^{12})^{VI}K^4$. Pour le nickel, au contraire, on ne connaît que des composés qui correspondent aux ferro-cyanures; tel est le nickelo-cyanure de potassique $(NiCy^6)^{IV}K^4$.

Le zinc, le cadmium, le magnésium... etc., ne forment aucune combinaison de cet ordre. Ceci nous autorise à placer le nickel dans la série du fer et du cobalt, et non dans la série magnésienne.

Le chrome et le manganèse donnent naissance à des composés analogues aux ferro-cyanures et aux ferri-cyanures.

Le platine donne lieu à la formation de deux ordres de composés cyanogénés : les platino-cyanures, $(PtCy^4)M'^2$ et les sesquiplatino-cyanures, $(Pt^2Cy^{10})M'^4$.

Au cuivre correspondent les cupro-cyanures $(CuCy^4)M'^2$... etc.

Éthers cyanhydriques. On connaît deux classes d'éthers cyanhydriques isomériques. Tous deux dérivent des alcools ou phénols par la substitution du groupe CAz à OH; dans les uns le radical de l'alcool ou du phénol s'attache au carbone du cyanogène tandis que dans les autres il s'attache à l'azote. Les formules suivantes font bien ressortir ces différences de constitution.

$$R' - C^{IV} \equiv Az^{V} = \} \;=\; (CR')'''Az = \}$$

Nitriles ou éthers cyanhydriques.

$$\} = C^{IV} = Az^{V} \left\{ \begin{matrix} R \\ = \} \end{matrix} \right. \;=\; \left. \begin{matrix} \} = C \\ R' \} \end{matrix} \right. Az =$$

Carbylamines ou éthers isocyanhydriques.

Nous décrirons successivement les deux classes de corps.

Nitriles. — Lorsqu'on traite une solution alcoolique de cyanure potassique par l'éther chlorhydrique ou bromhydrique d'un alcool, il se produit du chlorure de potassium et un éther cyanhydrique.

$$\left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ Cl \} \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} K \\ AzC \} \end{matrix} \right. = \left. \begin{matrix} K \\ Cl \} \end{matrix} \right. + \left. \begin{matrix} C^2H^5 \\ AzC \} \end{matrix} \right.$$

Chlorure d'éthyle. — Cyanure de potassium. — Chlorure de potassium. — Cyanure d'éthyle.

Ce procédé est général; il réussit, quelle que soit l'atomicité de l'alcool dont on veut préparer l'éther cyanhydrique, et avec les

alcools polyatomiques, quel que soit le dégré d'éthérification que l'on cherche à obtenir. Ainsi, l'on a pu préparer, par ce moyen, aussi bien les éthers cyanhydriques du glycol que ceux de l'alcool, et, avec le premier de ces corps, aussi bien la monocyanhydrine que la dicyanhydrine.

Pour préparer les éthers cyanhydriques des alcools monatomiques, on peut encore distiller les sels alcalins de leurs éthers acides avec du cyanure de potassium.

$$\underset{\text{Éthyl-sulfate de potassium.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}AzC\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Cyanure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\AzC\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sulfate potassique.}}{SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.}$$

On les obtient encore en déshydratant le sel ammoniacal d'un acide monatomique appartenant à la série supérieure à celle dont on veut obtenir le nitrile, ou bien l'amide de cet acide.

$$\underset{\text{Acétate d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}CH^3-CO\\AzH^4\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acétonitrile ou cyanure de méthyle.}}{CH^3-CAz}$$

$$\underset{\text{Acétamide.}}{\left.\begin{matrix}CH^3-CO\\H^2\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acétonitrile.}}{CH^3-CAz}$$

Cette déshydratation s'effectue soit en distillant directement les sels ammoniacaux, soit en les distillant avec de l'anhydride phosphorique, ou avec le perchlorure ou persulfure de phosphore.

Les nitriles étant identiques avec les éthers cyanhydriques, on a deux noms pour chacun d'eux ; le corps C^2H^5-CAz est le cyanure d'éthyle ou propionitrile, le composé $C^{11}H^{11}-CAz$ est désigné par les mots cyanure d'amyle ou capronitrile, suivant qu'on l'envisage, comme éther cyanhydrique de l'alcool correspondant ou comme formé par la déshydratation de l'amide appartenant à la série supérieure.

Dans la série aromatique on prépare encore les cyanures des radicaux phénoliques, en distillant un mélange intime de cyanure de potassium et du sel de potassium de l'acide sulfo-conjugué correspondant.

$$\underset{\text{Phénysulfite de potassium.}}{C^6H^5-SO^3K} + \underset{\text{Cyanure de potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\AzC\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Sulfite de potassium.}}{SO^3K^2} + \underset{\text{Cyanure de phényle.}}{C^6H^5-CAz}$$

Les éthers cyanhydriques des alcools monatomiques soumis à

l'influence des agents hydratants, comme serait une solution alcoolique de potasse bouillante, absorbent deux molécules d'eau. Ils se transforment ainsi en sels ammoniacaux d'acides appartenant à des séries supérieures d'un degré à celles dont ces éthers faisaient partie; ou, plutôt, on obtient les sels de potassium de ces acides et un dégagement d'ammoniaque.

$$\underset{\text{Cyanure d'éthyle ou propionitrile.}}{C^2H^5-CAz} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Propionate de potassium.}}{C^2H^5-CO^2K} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

Les éthers cyanhydriques des alcools polyatomiques subissent une transformation semblable. Ils absorbent autant de fois $2H^2O$ qu'ils renferment de fois le radical cyanogène. Les acides auxquels ils donnent naissance appartiennent à des séries qui diffèrent de celles auxquelles appartenaient les éthers employés par un nombre de fois CH^2 égal au nombre de radicaux cyanogènes contenus dans ces éthers.

$$\underset{\text{Cyanhydrine du glycol.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Lactate de potassium.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}OH\\CO^2K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

$$\underset{\text{Cyanure d'éthylène.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Succinate de potassium.}}{C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3}$$

Les nitriles fixent directement 4 atomes d'hydrogène et se convertissent en monamines primaires appartenant à une série plus élevée d'un terme que celle de l'alcool ou phénol dont ils renferment le radical; les cyanures phénoliques donnent ainsi des amines alcooliques.

$$\underset{\text{Propionitrile.}}{C^2H^5-CAz} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Propylamine.}}{C^2H^5-CH^2-AzH^2}$$

$$\underset{\text{Benzonitrile. ou cyanure de phényle.}}{C^6H^5-CAz} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Benzylamine.}}{C^6H^5-CH^2-AzH^2}$$

Les nitriles résistent aux moyens d'oxydations les plus énergiques.

M. Gautier a reconnu que les éthers cyanhydriques se combinent directement aux hydracides du chlore, du brome, de l'iode et du soufre, et *même au chlorure* de bore, en formant des corps cris-

tallisables : $C^2H^5-CAz.HCl$; $C^2H^5-CAz.H^2S$, etc. La formation de ces corps s'explique comme celle du chlorhydrate d'acide cyanhydrique.

Dans les nitriles le carbone du cyanogène est uni directement au carbone du radical, puisque dans toutes les réactions des nitriles il reste combiné avec ce radical ; on obtient toujours des dérivés de la série supérieure d'un terme. On peut donc considérer ces corps comme des monamines tertiaires dans lesquelles un radical triatomique serait substitué à H^3. Ainsi, l'acéto-nitrile serait $C^2H^{3'''}Az$. Cette hypothèse, en effet, rend très-bien compte de la formation des nitriles au moyen des sels ammoniacaux, de l'action des agents hydratants sur eux, des caractères basiques qu'ils manifestent, et de la manière dont ils se comportent en présence de l'hydrogène naissant.

Carbylamines. Elles ont été découvertes par M. A. Gautier, et prennent naissance dans l'action du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\CAz\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\CAz\end{matrix}\right\}$$

Iodure d'éthyle. Cyanure d'argent. Iodure d'argent. Éthylcarbylamine.

Dans cette réaction l'éthylcarbylamine reste unie à un excès de cyanure d'argent et forme une combinaison cristallisée $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CAz\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}Ag\\CAz\end{matrix}\right\}$, pour l'en retirer, on ajoute de l'eau et du cyanure de potassium qui met la carbylamine en liberté et s'empare du cyanure d'argent avec lequel il forme le sel double $\left.\begin{matrix}K\\CAz\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}Ag\\CAz\end{matrix}\right\}$.

Quelque temps après, M. Hofmann a fait connaître un autre procédé de préparation des carbylamines, qui est également applicable dans la série aromatique, et qui consiste à traiter une amine primaire par du chloroforme en présence de la potasse.

$$C^5H^{11}.AzH^2 + CHCl^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + C^5H^{11}.AzC$$

Amylamine. Chloroforme. Potasse. Chlorure de potassium. Eau. Amylcarbylamine.

$$C^6H^5.AzH^2 + CHCl^3 + 3KHO = 3KCl + 3H^2O + C^6H^5.AzC$$

Phénylamine. Chloroforme. Potasse. Chlorure de potassium. Eau. Phénylcarbylamine.

M. Hofmann a décrit ces corps sous le nom d'*isocyanures*.

Les carbylamines se distinguent de leurs isomères, les nitriles.

par leur point d'ébullition situé plus bas de 17 à 18°, par leur densité inférieure et par leur odeur extrêmement désagréable, enfin par leurs réactions.

Sous l'influence des agents d'hydratation, de l'acide chlorhydrique étendu par exemple, les carbylamines s'assimilent les éléments de l'eau et se dédoublent en acide formique et monamine primaire du radical alcoolique qu'elles renferment.

$$\underset{\text{Éthylcarbylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + \underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az}$$

Par une hydratation ménagée, elles donnent une amine formique.

$$\underset{\text{Méthylcarbylamine.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Méthylformiamide.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CHO\end{matrix}\right\}Az}$$

Les hydracides se combinent violemment avec les carbylamines et il se forme des corps cristallisables, analogues aux sels amoniacaux qui résultent de la fixation directe des éléments de l'hydracide sur la carbylamine.

Les carbylamines présentent une extrême oxydabilité; par leur oxydation ménagée, elles produisent les cyanates de M. Wurtz ou carbimides.

$$\underset{\text{Méthylcarbylamine.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\C\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Méthylcarbimide.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\CO\end{matrix}\right\}Az}$$

Dans les carbylamines le carbone du cyanogène est fixé au carbone du radical alcoolique par l'intermédiaire de l'azote et non directement ; en effet, dans les réactions des carbylamines, nous le voyons toujours se séparer du radical alcoolique ; la constitution de ces corps peut-être exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\ \}=\overset{IV}{C}\end{matrix}\right\}\overset{V}{Az}=\}$$

Chlorures de cyanogène. Si l'on abandonne du cyanure de mercure humide dans un flacon plein de chlore, il se produit du chlorure de cyanogène gazeux $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$.

$$\left.\begin{matrix}Hg''\\Cy^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \left.\begin{matrix}Hg''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Cyanure de mercure. — Chlore. — Chlorure de mercure. — Chlorure de cyanogène.

Le chlorure de cyanogène gazeux se solidifie par un froid de — 18°, fond à — 15° et entre en ébullition à — 12°, sous la pression ordinaire de l'atmosphère ; l'eau en dissout 25 fois, l'éther 50 fois et l'alcool 100 fois son volume. Les solutions de chlorure de cyanogène sont fort vénéneuses. Abandonné à lui-même dans des tubes scellés à la lampe, le chlorure de cyanogène gazeux se convertit lentement en chlorure solide.

Les alcalis transforment le chlorure de cyanogène en chlorure et cyanate, ou plutôt en chlorure, anhydride carbonique et ammoniaque ; ces deux derniers corps se produisent secondairement dans l'action de l'alcali sur le cyanate formé.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure de cyanogène. — Potasse. — Cyanate de potassium. — Chlorure de potassium. — Eau.

En faisant passer un courant de chlore dans de l'acide cyanhydrique concentré et refroidi à 0°, on voit, à un certain moment, se séparer du liquide une couche plus légère, qui est un mélange de chlorure de cyanogène et d'acide cyanhydrique. Si après avoir lavé ce liquide à l'eau glacée, on l'additionne d'oxyde de mercure, dans un récipient refroidi, pour fixer l'acide cyanhydrique, et qu'on distille ensuite en faisant passer les vapeurs sur du chlorure de calcium, on obtient un liquide volatil à 15°,5, solidifiable à — 5° ou — 6°, non inflammable, et dont la formule est CyCl. C'est le chlorure de cyanogène sous sa modification liquide.

Longtemps on a cru que ce corps correspondait à la formule double Cy^2Cl^2. Mais sa densité de vapeur, qui a été déterminée par M. Salet, a prouvé qu'il correspond comme le chlorure gazeux à la formule simple $\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$. Le chlorure de cyanogène liquide se conserve indéfiniment s'il est pur, mais si on le prépare en faisant passer du chlore dans de l'acide cyanhydrique dilué et distillant simplement, sans laver à l'eau glacée ni traiter par l'oxyde de mercure, le produit qu'on obtient se transforme promptement en chlorure de cyanogène solide.

Par l'action du chlore en excès sur l'acide cyanhydrique anhydre,

au soleil, on obtient le chlorure solide Cy^3Cl^3. Ce corps forme des aiguilles brillantes d'une densité de 1,32 ; il fond à 140° et bout à 190° ; il se dissout peu dans l'eau, mais sa solution est fort vénéneuse ; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. En solution dans l'alcool ordinaire, il se transforme rapidement en acide chlorhydrique et acide cyanurique.

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène solide.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Cette transformation est instantanée en présence d'un alcali.

L'existence du chlorure de cyanogène gazeux n'est pas suffisamment prouvée, et il est probable que c'est la vapeur du cyanure liquide plus ou moins impure qui a été considérée comme étant ce chlorure gazeux. Ce sujet réclame de nouvelles recherches.

Bromure et iodure de cyanogène $\left.\begin{matrix}Cy\\Br\end{matrix}\right\}$ et $\left.\begin{matrix}Cy\\I\end{matrix}\right\}$. On obtient ces corps en soumettant le cyanure de mercure à l'action du brome ou de l'iode. Les équations qui rendent compte de leur formation sont identiques avec celles que nous avons données pour expliquer la production du chlorure gazeux, à cela près qu'au lieu de chlore c'est le brome ou l'iodure qui y entre.

Les propriétés chimiques de l'iodure et du bromure de cyanogène sont les mêmes que celles du chlorure CyCl. Les bromures et iodures condensés ne sont pas connus.

Le bromure de cyanogène est solide ; il fond à + 4°, selon les uns, et à des températures plus élevées selon d'autres. Cela semblerait indiquer l'existence de plusieurs bromures différents qui auraient été confondus.

L'iodure cristallise en longues aiguilles fines, qui se volatilisent facilement, même à la température ordinaire ; il entre en ébullition au-dessus de 100° et distille sans décomposition.

Acide cyanique $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O$. On obtient du cyanate de potassium en chauffant, sur un plat de tôle, du ferro-cyanure de potassium desséché, mêlé à du peroxyde de manganèse. On reprend ensuite par l'alcool à 82 centièmes bouillant. Le liquide filtré laisse déposer du cyanate de potassium en se refroidissant. Dans cette réaction, le ferro-cyanure se transforme d'abord, sous l'influence de la chaleur, en *cyanure potassique* et carbure de fer, et le cyanure po-

tassique s'oxyde ensuite aux dépens du peroxyde de manganèse.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\} + O = \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}O$$

Cyanure de potassium. — Oxygène. — Cyanate potassique.

Il n'est pas possible d'extraire l'acide cyanique des cyanates; mais on obtient cet acide en distillant l'acide cyanurique dans une petite cornue.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 = 3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Acide cyanurique. — Acide cyanique.

Abandonné à lui-même, cet acide se convertit en une masse blanche et solide qui porte le nom de cyamélide; cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur. La cyamélide se change de nouveau en acide cyanique par la distillation.

Les alcalis transforment l'acide cyanique en cyanates; si l'on chauffe ces derniers sels avec un excès de base, ils se dédoublent en carbonate alcalin et ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + AzH^3$$

Cyanate de potassium. — Potasse. — Eau. — Carbonate potassique. — Ammoniaque.

Sous l'influence de l'eau, l'acide cyanique subit une décomposition analogue.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = CO^2 + AzH^3$$

Acide cyanique. — Eau. — Anhydride carbonique. — Ammoniaque.

Dans ce cas, il se produit aussi de l'urée, par suite de l'action secondaire que l'ammoniaque formée exerce sur l'acide cyanique non encore décomposé.

L'action de l'acide cyanique sur les alcools donne lieu, non pas à la formation d'éthers cyaniques, mais à la formation d'éthers d'un acide non isolable qui aurait pour formule

$$C^2H^4Az^2O^5 = CO''\left\{\begin{matrix}AzH - CO'' - AzH^2\\OH\end{matrix}\right.,$$

et qu'on désigne sous le nom d'acide allophanique.

On obtient des éthers cyaniques en distillant le sel alcalin d'un éther acide avec du cyanate de potassium.

$$(CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = zH^3 + (CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\OH\end{matrix}\right.$$

Mélam et mélamine. — Eau. — Ammoniaque. — Amméline.

$$(CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + (CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Amméline. — Eau. — Ammoniaque — Acide mélanurique.

$$(CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\\OH\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + (CAz)^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Acide mélanuriqne. — Eau. — Ammoniaque. — Acide cyanurique.

On obtient un corps qui n'est autre que l'acide mélanurique sulfuré $(CAz)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SH\\SH\end{matrix}\right.$, par suite d'une réaction très-compliquée, lorsqu'on fait dissoudre le persulfocyanogène dans le sulfhydrate de potassium; on donne à ce corps le nom d'acide sulfomellonique.

En faisant agir l'ammoniaque sur le chlorure de cyanogène solide, on obtient un corps qui représente de la mélamine, dont un groupe AzH^2 aurait été remplacé par Cl. C'est la chloro-cyanamide $Cy^3(AzH^2)^2Cl$.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cl^3\end{matrix}\right\} + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + (Cy)^3\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\\Cl\end{matrix}\right.$$

Chlorure de cyanogène. — Ammoniaque. — Chlorure ammonique. — Chloro-cyanamide.

La dicyanamide $AzCy^2H$, n'est pas connue, mais beaucoup de composés cyaniques donnent, par l'action d'une forte chaleur, un résidu jaune qui est formé par la condensation de trois molécules de dicyanamide en une. C'est l'hydro-mellon $Cy^6Az^3H^3$. M. Liebig, à qui est due la découverte de ce corps, le croyant exempt d'hydrogène, le représentait par la formule $(C^3Az^4) = n(AzCy^3)$ et le désignait sous le nom de mellon; mais Gerhardt, Laurent et Wœlkel ont positivement démontré que ce corps renferme de l'hydrogène et répond à la formule $\left.\begin{matrix}Cy^3\\Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$.

Chauffé avec du potassium, l'hydro-mellon échange H^2 contre K^2

[illegible]

[illegible]

Acide cyanurique [illegible]

[illegible]

$$[illegible] = [illegible] - [illegible]$$

Acide [illegible] — Acide [illegible]

$$[illegible] \rightarrow \frac{Az}{Az}$$

[illegible] — Azote.

On dissout le chlorure d'ammonium dans l'eau froide, et on fait en [illegible] l'acide cyanurique dans l'eau bouillante.

Sous l'influence des agents d'hydratation, l'acide cyanurique se

Cette formule explique nettement sa décomposition par les bases en alcool et cyanate métallique. Les éthers cyaniques de M. Wurtz, au contraire, ne paraissent pas appartenir à la série du cyanogène, ils sont plutôt des imides carboniques composées

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO''\\R'\end{matrix}\right\}Az = O''-\overset{IV}{C}=Az^{V}\left\{\begin{matrix}R'\\=\{\end{matrix}\right.}_{\text{Carbimides alcooliques.}}$$

Le radical R′ n'y est uni, ni au carbone, ni à l'oxygène, mais y est combiné directement avec l'azote qui ne tient que par deux atomicités au carbone, les deux autres atomicités de ce dernier corps étant saturées par l'oxygène.

Les deux séries d'éthers sulfocyaniques sont analogues aux deux classes d'éthers cyaniques, ils contiennent du soufre à la place de l'oxygène et leur isomérie s'explique de la même manière :

$$\underset{\text{Sulfocyanates proprement dits.}}{R'S-\overset{IV}{C}\equiv\overset{V}{A}z=\{} \qquad \underset{\text{Sulfocarbimides alcooliques.}}{S''=\overset{IV}{C}=Az^{V}\left\{\begin{matrix}R'\\=\{\end{matrix}\right.}$$

Quant aux amides cyaniques et à leur dérivés condensés, il est à peu près impossible aujourd'hui de décider quelle est leur constitution. Dans le doute, il est donc utile de conserver les formules où l'on admet le cyanogène ; ces formules sont en effet très-simples, et rendent compte de la plupart de leurs réactions.

Quelles que soient d'ailleurs les formules que l'on adopte, on s'explique très-bien la faculté qu'ont tous ces corps de se condenser : s'ils renferment du cyanogène, c'est-à-dire un radical triatomique et monovalent, il reste à ce radical deux atomicités par lesquelles il peut se souder à lui-même ; s'ils sont des imides carboniques, ils renferment le radical diatomique CO″ qui, comme tous les radicaux polyatomiques, jouit de la propriété de s'accumuler dans les molécules.

AMIDES CARBONIQUES.

Nous avons vu que l'acide carbonique, le premier terme de la série à laquelle appartient l'acide lactique, diffère de ses homologues ; qu'il est, non, comme ces derniers, diatomique et monobasique, mais bien diatomique et bibasique. Par ses amides il

$$\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\} + S = \left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}S$$

Cyanure de potassium. Soufre. Sulfocyanate de potassium.

On peut ensuite, à l'aide des sulfocyanates alcalins, préparer les sulfocyanates des autres métaux, par double décomposition.

En décomposant le sulfocyanate de mercure par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide sulfocyanique.

Cet acide et ses sels colorent en rouge de sang les sels ferriques, par suite de la formation du sulfocyanate ferrique.

L'acide sulfocyanique est très-instable, même lorsqu'il est dilué. Lorsqu'il est sec, il est plus instable encore, et se décompose en acides cyanhydrique et persulfocyanhydrique.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

Acide sulfo-cyanique. Acide cyanhydrique. Acide persulfocyanhydrique.

Humide, il se transforme tantôt en anhydride carbonique, sulfure de carbone et ammoniaque

$$2\left(\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = CO^2 + CS^2 + 2AzH^3$$

Acide sulfocyanique. Eau. Anhydride carbonique. Sulfure de carbone. Ammoniaque.

tantôt en anhydride carbonique, hydrogène sulfuré et ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) = CO^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + AzH^3$$

Acide sulfocyanique. Eau. Anhydride carbonique. Hydrogène sulfuré. Ammoniaque.

Sous l'influence prolongée de l'hydrogène sulfuré, il donne de l'ammoniaque et du sulfure de carbone.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + CS^2$$

Acide sulfocyanique. Hydrogène sulfuré. Ammoniaque. Sulfure de carbone.

Cette réaction est analogue à celle qui se produit lorsqu'on fait agir l'eau sur l'acide cyanique.

Lorsqu'on traite l'acide sulfocyanique par l'hydrogène naissant dégagé par le zinc et l'acide chlorhydrique, les deux réactions suivantes se passent parallèlement.

1° $$\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}$$

Acide sulfocyanique. — Hydrogène. — Hydrogène sulfuré. — Acide cyanhydrique.

2° $$\left.\begin{matrix}CS\\H\end{matrix}\right\}Az + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right) = AzH^3 + CH^2S$$

Acide sulfocyanique. — Hydrogène. — Ammoniaque. — Aldéhyde. méthylique sulfurée.

L'acide sulfocyanique se comporte donc dans cette réaction comme s'il était formé par un mélange des deux composés, $\left.\begin{matrix}CAz\\H\end{matrix}\right\}S$ (véritable acide sulfocyanique) et $\left.\begin{matrix}CS\\H\end{matrix}\right\}Az$, (sulfocarbimide).

Le chlore et l'acide azotique occasionnent dans l'acide sulfocyanique et dans la solution des sulfocyanates un précipité jaune de persulfocyanogène.

$$3\left(\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S\right) + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = 2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}S^2, \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S}_{\text{Persulfocyanogène.}}$$

Acide sulfocyanique. — Chlore. — Acide chlorhydrique. — Persulfocyanogène.

On connaît les éthers correspondants aux deux acides sulfocyaniques; ces corps offrent la même différence de constitution que les éthers cyaniques et les carbimides, ou les nitriles et les carbylamines.

Les véritables éthers sulfocyaniques se préparent par la distillation du sel alcalin d'un éther acide avec du sulfocyanate de potassium.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\K\end{matrix}\right\}S + SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OK\end{matrix}\right. = SO^{2''}\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CAz\\C^2H^5\end{matrix}\right\}S$$

Sulfocyanate de potassium. — Éthylsulfate de potassium. — Sulfate de potassium. — Sulfocyanate d'éthyle.

On prépare les isomères, les sulfocarbimides, en décomposant les acides sulfocarbamiques substitués par des sels métalliques, le nitrate d'argent par exemple.

$$\left.\begin{matrix}(HS-CS'')'\\C^2H^5\end{matrix}\right\}AzH = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}CS''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$$

Acide éthylsulfocarbamique — Hydrogène sulfuré. — Éthylsulfocarbimide.

Le sel métallique fixe l'hydrogène sulfuré formé.

Quant aux acides sulfocarbamiques substitués, on les obtient par l'action d'une monamine sur le sulfure de carbone.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az + CS^2 = \left.\begin{matrix}(HS-CS'')'\\C^2H^5\end{matrix}\right\}AzH$$

Éthylamine. Sulfure de carbone. Acide éthylsulfocarbamique.

Les sulfocarbimides possèdent un point d'ébullition situé plus bas de 14 à 15° que les éthers sulfocyaniques proprement dits. Sous l'influence de l'hydrogène naissant les premiers fournissent du sulfure d'éthyle et de l'acide cyanhydrique, et les seconds de l'éthylamine et de l'aldéhyde méthylique sulfurée.

Acide séléniocyanique. On obtient le séléniocyanate potassique en calcinant le cyanure potassique avec du sélénium. La solution de ce sel, versée dans celle d'un sel de plomb, donne un précipité de séléniocyanate de plomb; ce dernier, traité par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide séléniocyanique. L'acide séléniocyanique est très-instable, mais les produits de décomposition auxquels il donne naissance sont imparfaitement connus.

Amides cyaniques. La cyanamide $\left.\begin{matrix}Cy\\H^2\end{matrix}\right\}Az$ se prépare par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'ammoniaque en solution éthérée; du chlorure d'ammonium se dépose et de la cyanamide reste dissoute; on l'obtient en évaporant l'éther au bain-marie.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az\right) = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Chlorure de cyanogène. Ammoniaque. Chlorure d'ammonium. Cyanamide.

La cyanamide donne, sous l'influence des alcalis, de l'ammoniaque et les produits de décomposition des cyanates (anhydride carbonique et ammoniaque).

La cyanamide chauffée à 150° se transforme en un alcali polymère, la mélamine $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^5\\H^5\end{matrix}\right\}Az^5$. — Le même alcali se produit encore lorsqu'on soumet à l'action de la potasse bouillante un corps neutre dont il est isomère, le mélam. Le mélam reste comme résidu lorsqu'on décompose le sulfocyanate d'ammonium par la chaleur.

La mélamine, soumise à l'action prolongée des alcalis bouillants, dégage de l'ammoniaque et se transforme successivement en ammeline, acide mélanurique et acide cyanurique.

l'oxamide avec de l'oxyde de mercure sur une lampe à alcool, jusqu'à ce que la masse devienne grisâtre, reprenant par l'eau bouillante, filtrant et faisant cristalliser.

$$\left.\begin{matrix}(CO-CO)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + Hg''O = Hg'' + CO^2 + \left.\begin{matrix}CO''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Oxamide. Oxyde de mercure. Mercure. Anhydride carbonique. Urée.

Cinquième procédé. On donne naissance au nitrate d'urée, et par suite à l'urée, en versant de l'acide azotique dans une solution éthérée de cyanamide.

$$\left.\begin{matrix}CAz\\ H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2$$

Cyanamide. Eau. Urée.

Sixième procédé. On peut préparer l'urée en chauffant le carbamate d'ammonium à 130-140°, en tubes scellés.

$$CO''<\begin{matrix}AzH^2\\ OAzH^4\end{matrix} = H^2O + CO''<\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\end{matrix}$$

Carbamate d'ammonium. Eau. Urée.

Septième procédé. L'urée se produit encore dans une foule de réactions : par l'action des alcalis sur la créatine, de l'acide azotique sur l'allantoïne, des oxydants sur l'acide urique, de l'acide sulfhydrique sur le fulminate de cuivre ammoniacal, etc.

Propriétés. 1° L'urée cristallise en prismes à base carrée qui ressemblent aux cristaux de nitre ; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

2° Mise en contact avec certains sels qui renferment de l'eau de cristallisation, elle en sépare cette eau et la masse de solide devient pâteuse. Cette action est d'autant plus singulière que l'urée n'est point avide d'humidité.

3° Sous l'influence de la chaleur, l'urée fond d'abord, puis dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu de biuret ; si l'on chauffe plus fort, ce dernier perd à son tour de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque et se tranforme en acide mélanurique.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right) = \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}CO''\\ CO''\\ H^5\end{matrix}\right\}Az^3$$

Urée. Ammoniaque. Biuret.

et donne du mellonure potassique $\left.\begin{matrix} Cy^3 \\ Cy^3 \\ K^2 \\ H \end{matrix}\right\} Az^3$.

La potasse concentrée et bouillante transforme l'hydro-mellon en cyamellurate de potassium et ammoniaque.

On n'est pas parfaitement d'accord sur la réaction qui se produit, ni sur la formule de l'acide cyamélurique, qui serait $C^6H^3Az^7O^3$ d'après Liebig, et $C^6H^4Az^8O^2$ d'après Gerhardt.

Tricyanamide. La tricyanamide $AzCy^3$ n'a point été obtenue jusqu'ici, et l'on ne connaît aucun polymère de ce corps.

Constitution des composés cyanogénés. Jusqu'à présent, nous avons admis que tous les corps que nous venons d'étudier renferment le radical cyanogène, c'est-à-dire un atome de carbone dont trois atomicités sont saturées par l'azote.

De telles formules ne paraissent cependant pas s'appliquer à tous ces composés. Ainsi que cela résulte de la découverte des carbylamines de M. Gautier et de la cyanétholine de M. Cloëz, il y a parmi eux des corps isomères qui demandent à être représentés par des formules rationnelles distinctes.

L'acide et les éthers cyanhydriques proprement dits paraissent renfermer réellement le radical cyanogène. En effet, s'ils renferment ce radical, l'hydrogène et les radicaux d'alcools sont unis directement au carbone, et l'on s'explique facilement les transformations que ces corps subissent sous l'influence des agents hydratants.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CAz \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} = C^3H^{5'''}Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^5O.OH}$$

Les carbylamines contiennent un radical différent, le carbone n'est uni que par deux atomicités à l'azote, et le radical alcoolique est fixé sur l'azote comme le montre la formule

$$\left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} = \overset{IV}{C} = \overset{V}{Az} \left\{\begin{matrix} R \\ = \end{matrix}\right\}$$

Carbylamine.

La cyanétholine de M. Cloëz paraît renfermer le véritable radical cyanogène uni à l'oxéthyle.

$$C^2H^5O-\overset{IV}{C} \equiv \overset{V}{Az} =$$

Cyanétholine.

Cette formule explique nettement sa décomposition par les bases en alcool et cyanate métallique. Les éthers cyaniques de M. Wurtz, au contraire, ne paraissent pas appartenir à la série du cyanogène, ils sont plutôt des imides carboniques composées

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO''\\R'\end{matrix}\right\}Az = O''-\overset{IV}{C}=Az^{V}\left\{\begin{matrix}R'\\=\{\end{matrix}\right.}_{\text{Carbimides alcooliques.}}$$

Le radical R′ n'y est uni, ni au carbone, ni à l'oxygène, mais y est combiné directement avec l'azote qui ne tient que par deux atomicités au carbone, les deux autres atomicités de ce dernier corps étant saturées par l'oxygène.

Les deux séries d'éthers sulfocyaniques sont analogues aux deux classes d'éthers cyaniques, ils contiennent du soufre à la place de l'oxygène et leur isomérie s'explique de la même manière :

$$\underset{\text{Sulfocyanates proprement dits.}}{R'S-\overset{IV}{C}\equiv\overset{V}{A}z=\{} \qquad \underset{\text{Sulfocarbimides alcooliques.}}{S''=\overset{IV}{C}=Az^{V}\left\{\begin{matrix}R'\\=\{\end{matrix}\right.}$$

Quant aux amides cyaniques et à leur dérivés condensés, il est à peu près impossible aujourd'hui de décider quelle est leur constitution. Dans le doute, il est donc utile de conserver les formules où l'on admet le cyanogène ; ces formules sont en effet très-simples, et rendent compte de la plupart de leurs réactions.

Quelles que soient d'ailleurs les formules que l'on adopte, on s'explique très-bien la faculté qu'ont tous ces corps de se condenser : s'ils renferment du cyanogène, c'est-à-dire un radical triatomique et monovalent, il reste à ce radical deux atomicités par lesquelles il peut se souder à lui-même ; s'ils sont des imides carboniques, ils renferment le radical diatomique CO″ qui, comme tous les radicaux polyatomiques, jouit de la propriété de s'accumuler dans les molécules.

AMIDES CARBONIQUES.

Nous avons vu que l'acide carbonique, le premier terme de la série à laquelle appartient l'acide lactique, diffère de ses homologues ; qu'il est, non, comme ces derniers, diatomique et monobasique, mais bien diatomique et bibasique. Par ses amides il

se rapproche aussi de ces derniers acides, comme eux il est capable de donner facilement des diamides neutres, des acides amiques et des imides.

Nous pouvons concevoir trois dérivés ammoniacaux de l'acide carbonique : $\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = CO''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

1° L'acide carbamique. . . $\left.\begin{matrix}HO-CO''\\H^2\end{matrix}\right\}Az = CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\end{matrix}\right.$.

2° La carbimide. . . . . $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az = CO''(AzH)''$.

3° La carbo-diamide. . . . . $\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$.

On peut même concevoir d'autres dérivés, appartenant à des types plus condensés, tels que la dicarbo-triamide, $\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$, etc.

L'acide carbamique n'a pu jusqu'ici être obtenu à l'état de liberté, mais il se forme un sel ammoniacal de cet acide lorsqu'on fait agir l'anhydride carbonique sur le gaz ammoniac sec.

$$\underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO''O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Carbamate. d'ammonium.}}{CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OAzH^4\end{matrix}\right.}$$

On connaît aussi un grand nombre d'éthers de l'acide carbamique, tels que le carbamate d'éthyle $CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$, le carbamate de phényle $CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OC^6H^5\end{matrix}\right.$, etc.; on a aussi préparé des composés qui diffèrent de l'acide carbamique par substitution d'un radical d'alcool ou de phénol à un atome d'hydrogène du groupe AzH^2, mais ces corps n'existent pas davantage à l'état libre que l'acide carbamique lui-même, et on n'en connaît que les éthers ; tel est le phénylcarbamate d'éthyle $CO''\left\{\begin{matrix}AzHC^6H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$, qu'on obtient en faisant agir l'éther chloroxycarbonique sur la phénylamine

$$\underset{\text{Éther chloroxycarbonique.}}{CO''\left\{\begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Phénylamine.}}{C^6H^5.AzH^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Phénylcarbamate d'éthyle.}}{CO''\left\{\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}$$

et dans la réaction de l'alcool sur la phénylcarbimide

$$\underset{\text{Phénylcarbimide.}}{CO''Az.C^6H^5} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Phénylcarbamate d'éthyle.}}{CO''\left\{\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.}$$

L'imide carbonique $\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az$ n'est autre probablement que l'acide cyanique libre. La carbo-diamide $\left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2$ existe également, c'est l'urée. Dans la carbo-diamide, les quatre atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux d'acides ou d'alcools ; il se produit alors ce que l'on désigne sous le nom d'urées composées.

Enfin, la dicarbo-triamide $\left.\begin{matrix}(CO'')^2\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$ existe aussi, c'est le *biuret*, qui prend naissance lorsqu'on soumet pendant quelque temps l'urée à une température de 170°.

De toutes les amides carboniques, les seules qui présentent un grand intérêt sont la carbo-diamide et ses dérivés, c'est-à-dire les urées, en comprenant sous ce titre général l'urée simple et les urées composées.

URÉES.

URÉE SIMPLE.

L'urée existe toute formée dans l'urine d'où on peut l'extraire par le procédé suivant :

On évapore l'urine au sixième environ de son volume, puis on ajoute au liquide sirupeux de l'acide azotique bien privé de produits nitreux. Il se forme un composé d'acide azotique et d'urée peu soluble (azotate d'urée) qui se précipite en même temps que des matières colorantes On recueille ce précipité sur un filtre, on le fait dissoudre dans de l'eau chaude chargée de noir animal en poudre, et l'on filtre la liqueur. Par le refroidissement, l'azotate d'urée se dépose parfaitement blanc. Pour extraire l'urée de ce sel, on le dissout dans l'eau bouillante et l'on ajoute du carbonate de baryum à la solution, on filtre pour séparer l'excès de carbonate barytique et l'on fait cristalliser ; l'azotate de baryum cristallise d'abord et l'urée ensuite. Pour débarrasser l'urée des dernières traces d'azotate de baryum, on la fait cristalliser dans l'alcool, qui ne dissout pas ce dernier sel.

L'urée peut aussi être obtenue par voie synthétique et par des procédés très-divers.

Premier procédé. On combine l'acide cyanique à l'ammoniaque, ou, ce qui revient au même, on mêle des solutions de sulfate ammonique et de cyanate potassique ; l'urée se produit alors par double décomposition. (Wœhler.)

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Acide cyanique. Ammoniaque. Urée.

Ce mode de préparation est très-facile à comprendre, si l'on remarque que l'acide cyanique est une imide carbonique. Nous avons vu ailleurs, en effet, que les imides dérivent des diamides (voir t. II, p. 357) par élimination d'ammoniaque, et que, par contre, on peut préparer les diamides en fixant de l'ammoniaque sur les imides.

Il paraît cependant se produire dans une première phase de la réaction du cyanate d'ammonium, qui, subissant ultérieurement une tranposition moléculaire, se convertit en urée.

$$CO'' = Az - AzH^4 \qquad CO'' < \begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}$$

Cyanate d'ammonium. Urée.

Deuxième procédé. On fait agir l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^2 + 2AzH^3 = \left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Carbonate d'éthyle. Ammoniaque. Urée. Alcool.

Les deux corps doivent être chauffés pendant un certain temps dans un tube fermé à la lampe.

Troisième procédé. L'urée se produit encore dans la réaction du gaz ammoniac sur le chlorure de carbonyle ; du chlorure d'ammonium prend naissance en même temps. On sépare ces deux corps au moyen de l'alcool absolu, qui dissout seulement l'urée.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\Cl^2\end{matrix}\right\} + 4AzH^3 = 2\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\}\right) + \left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Chlorure de carbonyle. Ammoniaque. Chlorure d'ammonium. Urée.

Quatrième procédé. M. Williamson obtient l'urée en chauffant

l'oxamide avec de l'oxyde de mercure sur une lampe à alcool, jusqu'à ce que la masse devienne grisâtre, reprenant par l'eau bouillante, filtrant et faisant cristalliser.

$$\underset{\text{Oxamide.}}{\left(CO-CO\right)''\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + \underset{\text{Oxyde de mercure.}}{Hg''O} = \underset{\text{Mercure.}}{Hg''} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Urée.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Cinquième procédé. On donne naissance au nitrate d'urée, et par suite à l'urée, en versant de l'acide azotique dans une solution éthérée de cyanamide.

$$\underset{\text{Cyanamide.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Urée.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

Sixième procédé. On peut préparer l'urée en chauffant le carbamate d'ammonium à 130-140°, en tubes scellés.

$$\underset{\text{Carbamate d'ammonium.}}{CO''<\begin{matrix}AzH^2\\OAzH^4\end{matrix}} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Urée.}}{CO''<\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}}$$

Septième procédé. L'urée se produit encore dans une foule de réactions : par l'action des alcalis sur la créatine, de l'acide azotique sur l'allantoïne, des oxydants sur l'acide urique, de l'acide sulfhydrique sur le fulminate de cuivre ammoniacal, etc.

Propriétés. 1° L'urée cristallise en prismes à base carrée qui ressemblent aux cristaux de nitre ; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

2° Mise en contact avec certains sels qui renferment de l'eau de cristallisation, elle en sépare cette eau et la masse de solide devient pâteuse. Cette action est d'autant plus singulière que l'urée n'est point avide d'humidité.

3° Sous l'influence de la chaleur, l'urée fond d'abord, puis dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu de biuret ; si l'on chauffe plus fort, ce dernier perd à son tour de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque et se tranforme en acide mélanurique.

$$\underset{\text{Urée.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right)} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Biuret.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3}$$

$$2\left(\begin{matrix}CO''\\CO''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^2\right) = \begin{matrix}CO''\\CO''\\C^{IV}\\H^4\end{matrix}\Big\}Az^4\ (^1) + CO^2 + 2AzH^3$$

Biuret. Acide mélanurique. Anhydride carbonique. Ammoniaque.

On obtient en même temps beaucoup d'acide cyanurique,

$$3\left(\begin{matrix}CO''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2\right) = 3AzH^3 + \begin{matrix}(CO)^3\\H^3\end{matrix}\Big\}Az^3$$

Urée. Ammoniaque. Acide cyanurique.

4° Le chlore décompose une solution aqueuse d'urée en anhydride carbonique, azote et acide chlorhydrique ; mais si l'on fait passer du chlore sec sur de l'urée fondue, il se produit de l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanurique, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote.

$$\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\Big\}Az^2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O + 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = CO^2 + \begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\Big\} + 6\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Urée. Eau. Chlore. Anhydride carbonique. Azote. Acide chlorhydrique.

$$3\left(\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right) + 3\left(\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\right) = \begin{matrix}(CO'')^3\\H^3\end{matrix}\Big\}Az^3 + 5\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)$$

Urée. Chlore. Acide cyanurique. Acide chlorhydrique.

$$+ \begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\Big\} + \begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\Big\}$$

Chlorure d'ammonium. Azote.

5° L'urée, chauffée avec de l'eau à une température de 140°, dans un tube scellé à la lampe, absorbe deux molécules de ce liquide et se transforme en carbonate d'ammonium.

$$CO''\Big\}\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix} + 2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O\right) = CO''\Big\}\begin{matrix}OAzH^4\\OAzH^4\end{matrix}$$

Urée. Eau. Carbonate ammonique.

Une réaction analogue a lieu lorsqu'on abandonne l'urée en pré-

[1] Plus haut, au chapitre des *amides cyaniques* (p. 529), nous avons donné à l'acide mélanurique, de même qu'à l'acide cyanurique des formules différentes, qui représentent des corps isomères, en y admettant le radical cyanogène et des groupes OH; mais les formules rationnelles de ces composés n'étant pas connues nous avons choisi ici celles qui découlent le plus simplement de la formule de l'urée, tout en faisant la réserve que des transpositions moléculaires peuvent avoir lieu.

sence des ferments organiques qui se produisent dans l'urine, ou lorsqu'on traite l'urée par les acides ou les alcalis bouillants. Dans ce dernier cas, au lieu de carbonate d'ammonium, on obtient les produits de décomposition de ce sel par les alcalis ou les acides.

6° L'acide azoteux transforme l'urée en anhydride carbonique, eau et azote.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\left.\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\right\}\right) + CO'',O + 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Urée. Acide azoteux. Azote. Anhydride carbonique. Eau.

Ces deux dernières réactions de l'urée pouvaient être prévues; elles sont identiques à celles qui se produisent avec toutes les amides.

7° Un mélange de dissolutions d'urée et d'azotate d'argent se convertit par l'évaporation en azotate d'ammonium et cyanate d'argent. Ce fait n'a rien qui doive surprendre, puisque, tout en ne présentant point les propriétés des cyanates ni celles des sels ammoniacaux, l'urée présente la composition du cyanate d'ammonium.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO^2\\Ag\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\Ag\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}AzO^2\\AzH^4\end{matrix}\right\}O$$

Urée. Azotate d'argent. Cyanate d'argent. Azotate ammonique.

8° L'urée s'unit directement aux acides à la manière des alcaloïdes; elle ne se combine cependant ni avec l'acide lactique, ni avec l'acide urique, ni avec l'acide hippurique.

Bien que dérivant de deux molécules d'ammoniaque, l'urée manifeste des tendances mono-acides. Une seule molécule d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique suffit pour la saturer.

L'urée peut aussi s'unir, au lieu d'acides, à des sels proprement dits; ainsi, à côté de l'azotate d'urée $CH^4Az^2O,AzHO^3$, il existe une combinaison d'urée et d'azotate sodique $CH^4Az^2O,AzNaO^3$; à côté du chlorhydrate d'urée CH^4Az^2O,HCl, se trouve la combinaison de chlorure de sodium et d'urée $CH^4Az^2O,NaCl$..., etc.

9° L'urée se combine également avec certains oxydes métalliques, comme l'oxyde de mercure ou l'oxyde d'argent; on connaît, par exemple, les composés $CH^4Az^2O,Hg''O$; $(CH^4Az^2O)^2(Hg''O)^3$; $CH^4Az^2O(Hg''O)^2$; $(CH^4Az^2O)^2(Ag^2O)^3$.

Dosage de l'urée contenue dans l'urine. Nous ne donnerons pas

toutes les méthodes qui ont été proposées, mais seulement celles qui conduisent à des résultats satisfaisants.

1° M. Heintz pèse une quantité d'urine fraîche et froide dans un verre de 25 cent. cubes de capacité et en fait deux parts. La première qui pèse de 6 à 8 gr. est abandonnée pendant vingt-quatre heures dans un lieu frais avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique : l'acide urique se dépose, et on le sépare par une simple filtration. Au liquide filtré, que l'on place dans un creuset de platine, on ajoute 6 gr. d'acide sulfurique, et l'on évapore doucement jusqu'à ce que le dégagement de gaz s'établisse. On recouvre alors le creuset avec un verre de montre pour éviter les projections, et on le chauffe jusqu'à ce que les vapeurs d'acide en remplissent la capacité. On peut sans danger porter la température à 180°.

Lorsque la réaction est terminée, on filtre, on reçoit le liquide et les eaux de lavage dans une capsule de porcelaine et l'on évapore presque à siccité. On ajoute au résidu de l'acide chlorhydrique et du tétrachlorure de platine. On recueille le précipité sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé, on le dessèche et on le pèse. Le poids se compose du poids du chlorure double d'ammonium et de platine $(AzH^4Cl)^2,PtCl^4$ provenant du sulfate d'ammonium formé aux dépens de l'urée et des sels ammoniacaux existant dans l'urine, et du poids du chlorure double de platine et de potassium provenant des sels de potassium que l'urine renfermait.

La seconde portion de l'urine est directement précipitée par le tétrachlorure de platine. On recueille et on lave le précipité avec les précautions ordinaires; il contient les chlorures doubles formés aux dépens des sels potassiques et ammoniacaux de l'urine. Il est évident que, si on défalque son poids (rapporté, bien entendu, par le calcul au même poids d'urine) de celui du premier précipité, la différence donne la quantité de chlorure ammoniaco-platinique qui provient de l'urée. On peut ensuite calculer facilement le poids de l'urée décomposée. Il suffit de savoir qu'une molécule de chlorure double correspond à une molécule d'urée.

2° M. Bunsen conseille de chauffer un poids connu d'urine entre 220° et 240° dans un tube scellé à la lampe, après avoir mélangé ce liquide avec un grand excès de chlorure de baryum ammoniacal et l'avoir filtré pour séparer le précipité dû aux sels de l'urine. Le carbonate d'ammonium qui se forme donne, en présence du chlorure de baryum, un précipité de carbonate barytique. Du poids de

ce dernier on peut déduire celui de l'urée ; en effet, chaque molécule de ce sel correspond à une molécule d'urée.

3° M. Millon utilise la décomposition de l'urée par l'acide azoteux pour le dosage de ce corps. A cet effet, il traite 15 ou 20 gr. d'urine par une solution de nitrate mercureux acide, contenant beaucoup de vapeurs nitreuses. Il fait passer les gaz qui se dégagent d'abord sur de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour absorber les vapeurs nitreuses, puis dans un tube à boules de Liebig qui renferme une solution de potasse et qui est destiné à retenir l'anhydride carbonique. On obtient le poids de l'urée en multipliant par 1.3636, celui de l'anhydride carbonique obtenu.

4° M. Lecomte a recours à l'action que l'hypochlorite de sodium renfermant un excès de soude exerce sur une dissolution aqueuse d'urée. On place l'urine (10 à 20 c. c.) dans un petit ballon, on ajoute une certaine quantité de la solution d'hypochlorite, et on achève de remplir le ballon entièrement avec la solution, mais de façon à ne pas mélanger la nouvelle portion de réactif avec le liquide qui existait déjà dans le ballon. On ferme rapidement le ballon avec un bouchon muni d'un tube à dégagement rempli d'eau, on chauffe et l'on dirige l'azote mis en liberté sous une cloche sur l'eau, ou mieux sur le mercure. A la fin de l'opération, on maintient le liquide pendant quelque temps en ébullition pour décomposer les dernières traces d'urée, et l'on mesure le gaz qui s'est rassemblé dans la petite cloche graduée. On a déterminé que 1 gramme d'urée peut fournir 340 centimètres cubes d'azote sec, au lieu de 370 c. c. qu'exigerait la théorie. On n'a donc qu'à ramener, par ce calcul, le volume de gaz mesuré, à 0° et à 760^{mm}, et à diviser ce chiffre par 340 pour avoir, exprimée en grammes, la quantité d'urée contenue dans le volume d'urine employé, et partant dans un litre d'urine

Récemment on a substitué à l'hypochlorite de sodium l'hypo bromite, qui présente l'avantage de pouvoir s'obtenir facilement en solution concentrée, et de réagir à froid et plus complétement sur l'urée Pour préparer le réactif, on n'a qu'à dissoudre du brome (5 gr.) dans de la lessive de soude (30 gr.) étendue d'eau (125 gr.). Le dosage s'effectue dans un tube gradué d'une construction spéciale sur la cuve à mercure, et on n'emploie qu'une petite quantité d'urine (1 à 5 c. c.).

Avec l'hypobromite on obtient pour 1 gr. d'urée le chiffre théoque 370 c. c. d'azote sec.

Toutefois l'acide, qui devient libre à mesure que la pr
s'opère, empêche la précipitation ultérieure de la con
pour obvier à cet inconvénient il faut, chaque fois que l
tation cesse, saturer exactement la liqueur avec de l'eau
On ne doit se considérer comme ayant précipité toute
lorsque la précipitation ne recommence pas après cette s

Le procédé de Liebig, dont nous n'avons donné ici qu
cipe, est beaucoup plus compliqué et exige une grande h
la part de l'opérateur ; enfin il faut y apporter plusieu
tions. D'abord l'urine doit être débarrassée de sulfates et
phates au moyen de l'eau de baryte, et on doit tenir c
chlorures et de la concentration de l'urine.

Le procédé de Liebig n'est donc pas très-commode pour
de l'urée, mais il peut servir à extraire l'urée contenu
sang. Après avoir séparé le caillot qui se forme spontan
avoir coagulé l'albumine par la chaleur, on filtre et l'on
l'urée de la liqueur filtrée au moyen de l'azotate mercu
précipité recueilli sur un filtre est lavé et mis en suspen
l'eau, puis décomposé par un courant d'hydrogène sulf
produit du sulfure de mercure et de l'urée qui reste en
tion. On filtre et l'on dose l'urée dans la liqueur filtrée p
procédés indiqués ci-dessus. On ne pourrait pas doser dir

URÉES COMPOSÉES.

On nomme urées composées des corps qui représentent de l'urée dont l'hydrogène est remplacé en totalité ou en partie par des radicaux d'alcools ou des radicaux d'acides.

Les urées composées à radicaux alcooliques peuvent renfermer des radicaux d'alcools monatomiques; elles se rapportent alors au même type que l'urée; elles peuvent aussi renfermer des radicaux d'alcools polyatomiques : elles appartiennent, dans ce cas, à un type plus condensé.

Nous devons donc passer en revue : 1° les urées qui appartiennent, comme l'urée simple, au type Az^2H^6; 2° celles qui appartiennent à un type plus condensé.

URÉES QUI APPARTIENNENT AU TYPE Az^2H^6.

Parmi ces urées, il en est qui renferment des radicaux d'alcools et d'autres qui renferment des radicaux d'acides; on en connaît, en outre, qui renferment le soufre et le phosphore au nombre de leurs éléments.

Urées qui renferment des radicaux d'alcools.

Dans l'urée ordinaire, un, deux, trois ou quatre atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des radicaux d'alcools monatomiques; de là des urées de premier, de deuxième, de troisième ou de quatrième degré.

Pour dénommer les urées composées, on fait précéder le mot urée du nom du radical ou des radicaux qui entrent dans leur composition, précédés eux-mêmes des particules *di*, *tri*, *tétra*, qui indiquent le nombre de molécules de chacun d'eux.

Ainsi, l'on dira : éthyl-urée, diéthyl-urée, éthyl-amyl-urée, tétréthyl-urée, etc.

Urées monalcooliques. — Préparation. Ces urées se préparent soit en faisant agir l'acide cyanique sur les monamines primaires, soit en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers cyaniques.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H \end{matrix}\right\}Az \quad + \quad \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az \quad = \quad \left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^5,H \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^2$$

Acide cyanique. Éthylamine. Éthyl-urée (Éthyl-carbo-diamide).

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Cyanate d'éthyle. Ammoniaque. Éthyl-urée

Propriétés. Traitées par les alcalis, ces urées donnent un carbonate alcalin et dégagent un mélange d'ammoniaque et d'une monamine primaire

$$\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5,H\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Éthylurée. Potasse. Carbonate de potassium. Ammoniaque. Éthylamine.

Suivant M. Volhard, les urées obtenues par l'action de l'acide cyanique sur les monamines primaires et celles que l'on obtient en traitant les éthers cyaniques par l'ammoniaque ne seraient point identiques, bien que se résolvant en les mêmes produits sous l'influence de la potasse; il y aurait entre elles certaines différences physiques. Ces faits ne sont nullement prouvés.

Urées dialcooliques. — Préparation. *Premier procédé.* On peut obtenir ces urées en faisant agir une monamine primaire sur un éther cyanique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Éthylamine. Cyanate d'éthyle. Diéthylurée.

Deuxième procédé. On obtient encore ces corps en traitant les éthers cyaniques par l'eau.

$$2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO''\\(C^2H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 + CO'',O$$

Éther cyanique. Eau. Diéthyl-urée. Anhydride carbonique.

Il est probable que cette réaction s'accomplit en deux phases: une molécule d'éther cyanique se transforme d'abord, sous l'influence de l'eau, en monamine primaire et anhydidre carbonique, et la monamine primaire s'unit à une seconde molécule d'éther cyanique pour constituer une urée dialcoolique.

$$1^\circ \quad \left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + CO'',O$$

Éther cyanique. Eau. Éthylamine. Anhydride carbonique.

$$2^\circ \quad \left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^2$$

Éther cyanique. — Éthylamine. — Diéthyl-urée.

Troisième procédé. Enfin, ces composés peuvent encore être préparés par l'action d'une monamine secondaire sur l'acide cyanique.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^2$$

Acide cyanique. — Diéthylamine. — Diéthyl-urée.

Propriétés. 1° Sous l'influence des alcalis, les urées obtenues par l'action des éthers cyaniques sur les monamines primaires se résolvent en un carbonate alcalin et en deux molécules de monamines primaires.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^3 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} CO'' \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az$$

Diéthyl-urée. — Potasse. — Carbonate de potassium. — Éthylamine — Éthylamine.

2° Celles de ces urées qui ont été obtenues par l'action de l'eau sur les éthers cyaniques se comportent de même sous l'influence des alcalis. Ce qui justifie l'hypothèse que nous avons émise sur leur mode de formation.

3° Les urées obtenues au moyen des monamines secondaires et de l'acide cyanique se décomposent, sous l'influence des alcalis, en carbonate alcalin, ammoniaque et monamine secondaire,

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}Az^2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} CO'' \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\}Az$$

Déthyl-urée. — Potasse. — Carbonate de potassium. — Ammoniaque. — Diéthylamine

Les différences que l'on observe entre les urées qui appartiennent à un même degré de substitution, suivant la manière dont elles ont été préparées, s'expliquent facilement si nous avons recours à la formule de constitution de l'urée :

$$CO'' < \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}$$

Dans la synthèse de l'urée au moyen de l'ammoniaque et de

l'acide cyanique, un des deux groupes AzH^2 se forme aux dépens de l'ammoniaque et l'autre aux dépens du groupe cyanique. Des suivant que nous introduirons un groupe alcoolique dans l'acide cyanique et dans l'ammoniaque ou que nous introduirons les deux groupes alcooliques dans l'ammoniaque, nous obtiendrons des composés isomériques

$$\underset{\text{Éther cyanique.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Diéthylurée.}}{CO''<\begin{matrix}AzH.C^2H^5\\AzH.C^2H^5\end{matrix}}$$

et cette urée formera deux molécules d'éthylamine par sa décomposition par la potasse.

$$\underset{\text{Diéthyl-urée.}}{CO''<\begin{matrix}AzH.C^2H^5\\AzH.C^2H^5\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{CO''<\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}} + \underset{\text{Deux molécules d'éthylamine.}}{2(AzH^2.C^2H^5)}$$

L'acide cyanique et la diéthylamine produisent au contraire une diéthyl-urée isomère

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Diéthylamine.}}{\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\H\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Diéthylurée isomérique.}}{CO''<\begin{matrix}Az(C^2H^5)^2\\AzH^2\end{matrix}}$$

et la potasse, en agissant sur cette urée régénérera de la diéthylamine

$$\underset{\text{Diéthylurée isomérique.}}{CO''<\begin{matrix}Az(C^2H^5)^2\\AzH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Potasse.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{CO''<\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Diéthylamine.}}{AzH(C^2H^5)^2}$$

Urées trialcooliques. Aucune urée de cet ordre n'est connue jusqu'ici. M. Wurtz avait cru en obtenir une en faisant agir la diéthylamine sur l'éther cyanique, mais il s'est aperçu plus tard que le produit qui avait pris naissance n'était autre que la diéthyl-urée formée par la réaction du cyanate d'éthyle sur de l'eau que la diéthylamine renfermait.

Peut-être obtiendrait-on des urées trialcooliques en chauffant les urées dialcooliques avec un éther iodhydrique.

Urées tétralcooliques. M. Hofmann paraît avoir obtenu la tétréthyl-urée en traitant l'acide cyanique par l'hydrate de tétréthylammonium. Les propriétés de ce corps ne sont pas connues.

Urées à radicaux acides.

Préparation. M. Zinin est parvenu à remplacer, dans l'urée, un atome d'hydrogène par des radicaux acides, en chauffant ce corps avec un chlorure acide.

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^3O,H \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Urée. — Chlorure d'acétyle. — Acétylurée. — Acide chlorhydrique.

Nous avons déjà vu que M. Poensgen a obtenu la cyanurée par un procédé semblable, c'est-à-dire en chauffant l'urée avec de l'iodure de cyanogène.

Jusqu'à ce jour on n'a point obtenu d'urées où plus d'un atome d'hydrogène soit remplacé par des radicaux acides.

Propriétés. Lorsqu'on chauffe une urée à radical acide, elle se dédouble en acide cyanurique et en une amide de l'acide qui se trouvait dans l'urée soumise à l'action de la chaleur.

$$3\left(\left.\begin{matrix} CO'' \\ C^2H^3O,H \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2\right) = \left.\begin{matrix} (CO'')^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^3 + 3\left(\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az\right)$$

Acétylurée. — Acide cyanurique. — Acétamide.

Les radicaux acides bromés peuvent également se substituer à l'hydrogène de l'urée ; M. Baeyer a ainsi préparé la brom-acétylurée $CO''\left\{\begin{matrix} AzH.C^2H^2BrO \\ AzH^2 \end{matrix}\right.$ qui offre un certain intérêt ; en perdant les éléments de l'acide bromhydrique elle fournit de l'hydantoïne (voy. *Groupe urique*).

Urées sulfurées et phosphorées.

De même que le cyanate d'ammonium se convertit par une transposition moléculaire en urée, le sulfo-cyanate d'ammonium se convertit en sulfo-urée.

$$\left.\begin{matrix} CS'' \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} Az \qquad CS'' < \begin{matrix} AzH^2 \\ AzH^2 \end{matrix}$$

Sulfocyanate d'ammonium. — Sulfo-urée.

Cette transformation s'effectue ici un peu moins facilement et exige une température de 170°.

Chauffée avec de l'eau à 140°, la sulfo-urée régénère du sulfocyanate d'ammonium.

A 100°, la potasse ou les acides sulfurique et chlorhydrique la dédoublent en ammoniaque, anhydride carbonique et hydrogène sulfuré.

$$\underset{\text{Sulfo-urée.}}{CS''<^{AzH^2}_{AzH^2}} + \underset{\text{Eau.}}{2\left(\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S}$$

L'oxyde d'argent lui enlève H^2S et la convertit en cyanamide qui, doublant sa molécule, fournit la dicyanodiamide fusible à 20°.

$$\underset{\text{Sulfo-urée.}}{CS''<^{AzH^2}_{AzH^2}} = \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S} + \underset{\text{Cyanamide.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H^2\end{matrix}\right\}Az}$$

$$\underset{\text{Cyanamide.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H^2\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Cyanamide.}}{\left.\begin{matrix}CAz\\H^2\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Dicyanodiamide.}}{\left.\begin{matrix}(CAz)^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2}$$

La sulfo-urée se combine avec une molécule d'un acide monatomique comme le fait l'urée ordinaire, et forme des sels; son chlorhydrate s'unit directement avec les chlorures d'or et de platine : la sulfo-urée forme aussi des combinaisons avec certains oxydes métalliques.

L'ammoniaque et les ammoniaques composées agissent sur les sulfo-carbimides, comme elles agissent sur les carbimides, et produisent des sulfo-urées monalcooliques ou dialcooliques.

$$\underset{\text{Éthylsulfo-urée.}}{CS''\left\{\begin{matrix}AzH(C^2H^5)\\AzH^2\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Diéthylsulfo-urée.}}{CS''\left\{\begin{matrix}AzH(C^2H^5)\\AzH(C^2H^5)\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Diéthylsulfo-urée isomérique.}}{CS''\left\{\begin{matrix}Az(C^2H^5)^2\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

En substituant, dans la préparation des urées composées, un éther sulfocyanique aux éthers cyaniques, et une phosphine aux amines, M. Hofmann a obtenu une urée à quatre radicaux monatomiques dont l'oxygène est remplacé par du soufre et dont la moitié de l'azote est remplacée par du phosphore.

$$\underset{\text{Sulfocyanate de phényle.}}{\left.\begin{matrix}CS''\\C^6H^5\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Triéthylphosphine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}P} = CS''<^{P(C^2H^5)^2}_{Az(C^2H^5)(C^6H^5)}$$

URÉES QUI APPARTIENNENT A UN TYPE PLUS CONDENSÉ.

En traitant le dichlorure d'éthylène-d'ammonium par le cyanate d'argent et séparant le produit du chlorure d'argent insoluble, au moyen de l'eau ou de l'alcool, M. Volhard a obtenu l'urée éthylénique. Cette urée se forme par l'union de deux molécules d'acide cyanique avec une molécule d'éthylène-diamine.

$$\underset{\text{Dichlorure d'éthylène-diammonium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\H^6\end{matrix}\right\}Az^2Cl^2} + \underset{\text{Cyanate d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ag\end{matrix}\right\}Az\right)} = \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} +$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CO''\\CO''\\C^2H^{4''}\\H^6\end{matrix}\right\}Az^4 = \left.\begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}C^2H^{4''}}_{\text{Urée éthylénique.}}$$

Sous l'influence de la potasse, cette urée se transforme en carbonate potassique, ammoniaque et éthylène-diamine.

$$\underset{\text{Urée éthylénique.}}{\left.\begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}C^2H^{4''}} + \underset{\text{Hydrate potassique.}}{4\left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)} = \underset{\text{Carbonate de potasssium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right)} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2\,AzH^3}$$

$$+ \underset{\text{Éthylène-diamine.}}{C^2H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.}$$

L'urée éthylénique se combine avec l'acide chlorhydrique en présence du tétrachlorure de platine, et donne naissance à un chlorure double qui répond à la formule $(C^4H^{10}Az^4O^2,HCl)^2,PtCl^4$. Quoique dérivant de 4 molécules d'ammoniaque, cette urée conserve donc les caractères d'une molécule simple d'ammoniaque; c'est une tétramine mono-acide.

En soumettant le cyanate argentique à l'action du dibromure d'éthylène-diammonium diéthylique, M. Volhard a obtenu l'urée éthylène-diéthylique-α $C^8H^{18}Az^4O^2$.

$$\underset{\text{Cyanate d'argent.}}{2\left(\left.\begin{matrix}CO''\\Ag\end{matrix}\right\}Az\right)} + \underset{\text{Bromure d'éthylène-diammonium diéthylique.}}{C^2H^{4''}<\begin{matrix}AzH(C^2H^5).Br\\AzH(C^2H^5).Br\end{matrix}} = \underset{\text{Bromure d'argent,}}{2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}\right)}$$

$$+ \underset{\text{Urée éthylène-diéthylique-α}}{\left.\begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\Az(C^2H^5)\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}Az(C^2H^5)\\AzH^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}C^2H^{4''}}$$

Cette urée se décompose par la potasse de la même manière que la précédente, c'est-à-dire qu'elle fournit de l'éthylène-diamine diéthylique, de l'ammoniaque et du carbonate de potassium.

En versant de l'éthylène-diamine dans du cyanate d'éthyle, M. Volhard a obtenu une urée qui présente la même composition que la précédente, l'urée éthylène-diéthylique-β.

$$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + 2\left(\begin{matrix}CO''\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az\right) = \begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH.C^2H^5\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH.C^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\Bigg\}C^2H^{4''}$$

Éthylène-diamine. — Cyanate d'éthyle. — Urée éthylène-diétylique-β.

Ces deux substances toutefois, ne sont point identiques; l'urée éthylène diéthylique-β, au lieu de donner, sous l'influence des alcalis, de l'éthylène-diamine diéthylique et de l'ammoniaque, donne de l'éthylène-diamine et de l'éthylamine.

$$\begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH.C^2H^5\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH.C^2H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\Bigg\}C^2H^{4''} + 2\left(\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right) = 2\left(\begin{matrix}CO''\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right) + 2(AzH^2.C^2H^5) + C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$$

Urée éthylène-diéthylique-β. — Potasse. — Carbonate de potassium. — Éthylamine. — Éthylène diamine.

L'isomérie que l'on observe entre les urées éthylène-diéthylique-β et α est du même genre que celle que nous avons signalée entre la diéthyl-urée obtenue par l'éthylamine et l'éther cyanique, et la diéthyl-urée obtenue par l'acide cyanique et la diéthylamine.

M. Schiff a préparé un isomère de l'éthylène-diurée, l'éthylidène-diurée, qui contient le radical éthylidène $(CH^3-CH)''$ à la place de l'éthylène $(CH^2-CH^2)''$.

Il est probable qu'on pourrait obtenir ces corps par le même procédé que l'urée éthylénique en substituant le chlorure d'éthylidène-diammonium au chlorure d'éthylène-diammonium; mais M. Schiff les a obtenus d'une manière plus simple en chauffant l'aldéhyde acétique (oxyde d'éthylidène) avec de l'urée en solution alcoolique.

$$CH^3-CH.O + 2\left(CO\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.\right) = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}CH-CH^3$$

Aldéhyde acétique. — Urée. — Eau. — Éthylidène-diurée.

Toutes les aldéhydes se comportent de la même manière et donnent des urées substituées contenant leur radical diatomique.

Lorsqu'on chauffe une aldéhyde avec de l'urée sèche, on obtient des urées encore plus condensées, et la condensation va en augmentant avec la température à laquelle on fait l'expérience.

R′ étant un radical alcoolique, $(CH-R')''$ représente le résidu diatomique d'une aldéhyde qui fournira les urées condensées ou *uréides* suivantes :

$$\begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}(CH-R')''\qquad \begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}(CH-R')''$$

Tri-uréide disubstituée.

$$\begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}(CH-R')''\qquad \begin{matrix}CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}\right.\\CO''\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH^2\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\}(CH-R')''\qquad \text{etc.}$$

Tétra-uréide trisubstituée.

M. Schiff a préparé une hexa-uréide penta-œnanthylidénique, dérivé de l'aldéhyde œnanthylique $C^7H^{14}O$.

L'eau bouillante dédouble à la longue ces corps, en régénérant de l'urée et l'aldéhyde correspondant au radical qu'ils contiennent.

COMPOSÉS NON SÉRIÉS.

A côté de toutes les classes de composés dont nous nous sommes occupés se trouvent d'autres classes de corps qui ne peuvent point, comme les précédentes, être rangés dans les séries principales. Parmi ces corps, les uns appartiennent, en réalité, aux séries principales, mais sont encore trop imparfaitement connus pour qu'on sache quelle place ils doivent y occuper. Pour certains autres, cela est plus douteux, bien que ce soit possible ; au nombre de ces derniers se trouvent les substances albuminoïdes. Ces substances ne constituent pas, à proprement parler, des espèces chi-

miques, ce sont des organes ou des débris d'organes dont l'histoire devrait appartenir à la biologie plutôt qu'à la chimie. Nous n'en parlerons ici que pour nous conformer à l'usage.

Nous diviserons les composés non sériés en 5 groupes :

1° Le groupe des alcaloïdes naturels.

2° Le groupe de l'acide urique et ses dérivés.

3° Le groupe qui renferme la xanthine, la sarcine, la guanine, la créatine..., etc., tous corps qui ont entre eux des relations très-étroites.

4° Le groupe des principes albuminoïdes.

5° Le groupe des substances gélatineuses.

ALCALOÏDES NATURELS.

On extrait de certains végétaux des corps qui peuvent, à la manière de l'ammoniaque et des alcalis organiques artificiels, se combiner directement avec les acides pour former des sels. On a donné à ces corps le nom d'alcaloïdes naturels.

Les alcaloïdes naturels doivent se diviser en deux sections. La première renferme ceux qui ne contiennent pas d'oxygène. Ils sont volatils et portent, par cette raison, le nom d'alcaloïdes naturels volatils.

La seconde section contient ceux qui sont oxygénés; on les nomme alcaloïdes fixes, parce que la plupart d'entre eux ne peuvent point être réduits en vapeur.

ALCALOÏDES VOLATILS.

Extraction. Les alcaloïdes existent dans les végétaux, tantôt à l'état de sels solubles, tantôt à l'état de sels insolubles. S'ils y existent à l'état de sels solubles, on fait une décoction très-concentrée de la plante, on ajoute à cette solution un excès de potasse et l'on agite avec de l'éther. L'alcaloïde devenu libre se dissout dans ce liquide, en même temps que certaines impuretés.

On sature ensuite l'éther par un acide étendu ; il se forme ainsi un sel soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther, de manière que les impuretés restent dans ce dernier liquide, tandis que l'alcaloïde passe dans la solution aqueuse.

En soumettant cette solution au même traitement que la décoc-

tion primitive, on obtient une solution éthérée de l'alcaloïde ; cette solution est chauffée quelque temps à 100° pour chasser l'éther, et le résidu est soumis à la distillation.

Tel est le procédé à l'aide duquel on extrait la nicotine du tabac.

On peut encore distiller la plante en présence de la potasse, saturer le produit distillé par l'acide sulfurique, évaporer à siccité, reprendre par l'alcool, qui dissout le sel de l'alcali cherché, et non le sulfate d'ammonium qui s'y trouve toujours mêlé, et extraire l'alcaloïde de son sulfate comme dans la méthode précédente. C'est ainsi que l'on extrait la conicine (coniine) des semences de ciguë.

Si les alcaloïdes étaient à l'état de sels insolubles, on les transformerait d'abord en sels solubles, en faisant bouillir les plantes avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dilué.

Propriétés. Les propriétés de ces alcaloïdes sont tout à fait identiques avec celles des alcaloïdes artificiels, à côté desquels on doit les placer. Une partie de leur hydrogène peut être remplacée par des radicaux alcooliques. Cependant, en introduisant dans ceux de ces corps que l'on connaît actuellement un ou tout au moins deux radicaux alcooliques, on les tranforme en alcalis quaternaires. Ces composés sont donc soit des alcaloïdes secondaires, soit des alcaloïdes tertiaires. Ainsi, la conicine $C^8H^{15}Az$ est un alcali secondaire $\left.\begin{matrix}C^8H^{14}\\H\end{matrix}\right\}Az$; la nicotine, une diamine tertiaire $C^{10}H^{14}Az^2$.

On ne sait pas encore si les radicaux de ces amines, qui se trouvent substitués à H^2 ou H^6, constituent des groupes indivisibles di- ou hexatomiques, ou si ces alcalis contiennent plusieurs groupes d'atomicité inférieure.

La conicine paraît renfermer un seul radical non saturé qui fonctionne comme diatomique.

$$\left.\begin{matrix}C^8H^{14''}\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Ces alcaloïdes sont des poisons très-actifs.

M. Schiff a obtenu synthétiquement un alcaloïde de la formule de la conicine, $C^8H^{15}Az$, mais qui n'est qu'isomérique avec cette base et qui s'en distingue par son point d'ébullition situé très-légèrement plus haut, et surtout par sa constitution, car c'est une ammoniaque tertiaire. Cette base, qui possède l'odeur, les propriétés toxiques de la conicine, a été désignée par le nom de paraconicine.

$$C^{8}H^{17}AzO = H^{2}O + C^{8}H^{15}Az$$

Polyprésine — Eau — Paraconicine.

Le plus important de ces alcaloïdes est la nicotin
du tabac.

La nicotine répond à la formule $C^{10}H^{14}Az^{2}$. C'est un
parent, incolore, oléagineux, d'une légère odeur de
sité à l'état liquide est de 1,033 à 4° ; sa densité de
5,607 ; sa saveur est brûlante.

La nicotine absorbe peu à peu l'oxygène de l'air e
en s'épaississant.

Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool, l'éth
de térébenthine ; elle est même hygroscopique. Elle
jusqu'à 177 pour 100 d'eau lorsqu'elle est dans un
saturée d'humidité. Ainsi hydratée, elle se solidifie da
de glace et de sel marin. Privée d'eau par la dess
potasse, elle ne se concrète pas à — 10°.

La nicotine bout vers 250° en s'altérant un peu ;
l'avoir pure est de la distiller avec de l'eau ou dans l
peurs sont si irritantes que l'on a peine à respirer
où l'on a volatilisé une goutte de cet alcali.

La nicotine dévie à gauche le plan de polarisation
Sa solution aqueuse est très-alcaline et précipite un
de sels métalliques.

L'iode se combine avec cet alcaloïde et donne

directement deux molécules de ces corps et donne des iodures de diammoniums quaternaires ; elle s'unit aussi directement au chlorure de benzoyle.

$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{14})^{VI}\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}Az^2I^2$	$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{14})^{VI}\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}Az^2I^2$	$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{14})^{VI}\\(C^7H^5O)^2\end{matrix}\right\}Az^2Cl^2$
Iodure de nicotyldiméthyl-diammonium.	Iodure. de nicotyldiéthyle. diammonium.	Chlorure de nicotyldibenzoyl-diammonium.

ALCALOÏDES FIXES.

Extraction. Le procédé d'extraction est un peu différent, selon que ces corps sont ou ne sont pas solubles dans l'eau. Lorsqu'ils sont insolubles dans ce liquide, ce qui est le cas général, on fait une décoction de la plante, soit avec de l'eau pure, si les sels que la plante renferme sont solubles, soit avec de l'eau acidulée par un acide minéral, si c'est le contraire ; puis, après avoir filtré et suffisamment concentré la solution, on la précipite par la chaux, l'ammoniaque ou le carbonate de sodium. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé et desséché. Après dessiccation on le traite par l'alcool qui dissout l'alcaloïde, on filtre et l'on évapore le dissolvant. Quelquefois il est utile de décolorer la solution alcoolique par le noir animal. Souvent aussi la purification exige une série d'opérations qui ne peuvent être décrites ici parce qu'elles varient avec chaque cas particulier, mais qui toujours rentrent dans les procédés généraux de l'analyse immédiate que nous avons décrits ailleurs.

Lorsque l'alcaloïde est soluble dans l'eau, on cherche, par les diverses méthodes décrites à l'occasion de l'analyse immédiate, à en obtenir soit un chlorure, soit un sulfate soluble. Dans le cas du chlorure, on traite la solution de ce sel par un léger excès d'oxyde d'argent, et dans le cas du sulfate on précipite exactement la liqueur par l'eau de baryte pour enlever les éléments de l'acide sulfurique.

Dans l'un et l'autre cas l'alcaloïde reste en solution dans l'eau. On filtre et l'on évapore la liqueur.

Propriétés. 1° Un grand nombre de ces alcaloïdes ont des propriétés basiques très-prononcées et saturent les acides les plus énergiques. Tous sont oxygénés. .

2° L'iodure de potassium ioduré, la solution de l'iodure double de potassium et de mercure, le phospho-molybdate de sodium, et

l'acide gallo-tannique précipitent tous les alcaloïdes, sans exception, même en solution étendue. L'iodomercurate et le phosphomolybdate sont surtout excellents au point de vue analytique, parce qu'ils précipitent les alcaloïdes et seulement les alcaloïdes.

3° Lorsqu'on les distille avec de l'hydrate de potassium ou de sodium, les alcaloïdes fixes se décomposent ordinairement, et parmi les produits de leur décomposition on rencontre des alcaloïdes volatils. Dans ces conditions la cinchonine, par exemple, fournit de la quinoléine C^9H^7Az, de la lépidine $C^{10}H^9Az$, de la dispoline $C^{11}H^{11}Az$ et d'autres bases de la série quinoléique ; de la pyridine C^5H^5Az, de la picoline C^6H^7Az, de la lutidine C^7H^9Az et de la collidine $C^8H^{11}Az$, etc.

4° Lorsqu'on fait agir l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur ces corps, il se fait une addition directe. L'iodure ainsi formé, soumis à l'action de l'oxyde d'argent, humide, donne naissance à un hydrate d'ammonium quaternaire*. Toutes ces bases doivent donc être considérées comme des bases tertiaires. Ce sont d'ailleurs tantôt des monamines, tantôt des diamines.

5° Ces alcaloïdes sont d'ordinaire des poisons ou tout au moins des médicaments très-actifs.

Constitution des alcaloïdes fixes. Longtemps on a comparé les alcaloïdes oxygénés naturels aux urées, c'est-à-dire qu'on les croyait des amides basiques. Cette hypothèse n'est guère admissible, au moins pour ceux dont les propriétés basiques sont très-prononcées. Les amides basiques, comme les urées, sont toujours, en effet, des bases très-faibles.

Les alcaloïdes naturels oxygénés doivent être bien plutôt assimilés aux alcaloïdes artificiels oxygénés, découverts par M. Wurtz. Le seul point par où ils en diffèrent, c'est qu'ils ne présentent pas comme ces derniers trois atomes d'hydrogène remplaçables. Cette différence s'explique d'ailleurs très-facilement. Les alcaloïdes de M. Wurtz ne posséderaient plus d'hydrogène remplaçable si on substituait des radicaux alcooliques à ces atomes d'hydrogène, ainsi l'alcaloïde hypothétique, que l'on obtiendrait probablement en substituant trois éthyles à trois hydrogènes dans la trihydroxéthylène-amine $(HO - C^2H^{4''})^3Az$, serait tout à fait comparable, par ses propriétés et sa composition, aux alcaloïdes oxygénés naturels :

(*) On reconnaît qu'un alcaloïde est au quatrième degré de substitution à ce caractère que l'iodure de méthyle n'y produit plus de substitution nouvelle.

$$\left.\begin{matrix}(C^2H^5.O - C^2H^{4''})'\\(C^2H^5.O - C^2H^{4''})'\\(C^2H^5.O \quad C^2H^{4''})'\end{matrix}\right\}Az$$

Les principaux alcaloïdes naturels sont les suivants :

ALCALIS DES GRAINES DE PEGANUM HARMALA.

Harmaline	$C^{13}H^{14}Az^2O$
Harmine.	$C^{13}H^{12}Az^2O$

ALCALOÏDES DE L'OPIUM.

Morphine.	$C^{17}H^{19}AzO^3 + H^2O$
Pseudomorphine.	$C^{17}H^{19}AzO^4$
Codéine.	$C^{18}H^{21}AzO^3 + H^2O$
Thébaïne.	$C^{19}H^{21}AzO^3$
Papavérine.	$C^{21}H^{21}AzO^4$
Narcotine.	$C^{22}H^{23}AzO^7$
Narcéine.	$C^{23}H^{29}AzO^9$

Outre ces alcaloïdes, M. Hesse a découvert dans l'opium un grand nombre d'autres bases qui s'y trouvent en très-petite quantité; ce sont : l'hydrocotarnine $C^{12}H^{15}AzO^3$, la codamine $C^{20}H^{23}AzO^4$, la laudanine $C^{20}H^{25}AzO^4$, la protopine $C^{20}H^{19}AzO^5$, la méconidine $C^{21}H^{23}AzO^4$, la laudanosine $C^{21}H^{27}AzO^4$, la crytopine $C^{21}H^{23}AzO^5$ et l'anthopine $C^{23}H^{25}AzO^4$.

ALCALOÏDES DES STRYCHNOS.

Strychnine.	$C^{21}H^{22}Az^2O^2$
Brucine.	$C^{23}H^{26}Az^2O^4 + 4H^2O$

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS.

Quinine.	$C^{20}H^{24}Az^2O^2 + nH^2O$
Quinidine.	
Quinicine.	
Cinchonine.	$C^{20}H^{24}Az^2O$
Cinchonidine.	
Cinchonicine.	
Aricine.	$C^{20}H^{26}Az^2O^4$

ALCALI DU POIVRE.

Pipérine.	$C^{17}H^{19}AzO^3$

ALCALI DE L'ACONIT.

Aconitine. . . . . $C^{30}H^{47}AzO^{7}$

ALCALI DU VERATRUM ALBUM.

Vératrine. . . . . $C^{32}H^{52}Az^{2}O^{8}$

ALCALI DE LA BELLADONE.

Atropine. . . . . $C^{17}H^{23}AzO^{3}$

ÉTUDE DES ALCALOÏDES FIXES LES PLUS IMPORTANTS.

Morphine $C^{17}H^{19}AzO^{3}+H^{2}O$. Pour préparer la morphine, on épuise l'opium à plusieurs reprises par de l'eau tiède, et l'on pressure après chaque fois. Les liqueurs sont ensuite évaporées à 65° ou 70° à l'aide d'un courant de vapeur, après que l'on a eu soin d'y ajouter 100 grammes de marbre en poudre par chaque kilogramme d'opium. Quand la liqueur est devenue sirupeuse, on y ajoute de l'eau, on sépare par le filtre le méconate de calcium qui s'est déposé, on concentre à une douce chaleur. Au liquide concentré et chaud on ajoute ensuite une dissolution qui doit renfermer 100 grammes d'eau, 50 grammes de chlorure de calcium et 8 grammes d'acide chlorhydrique par kilogramme d'opium, et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 15 jours. Ce laps de temps écoulé, on exprime dans un linge les cristaux de chlorhydrate de morphine qui se sont déposés, on les dissout dans l'alcool et on les fait cristalliser de nouveau après avoir décoloré leur solution au moyen du charbon animal.

A l'aide de ce chlorhydrate, on peut ensuite préparer très-facilement la morphine elle-même. Il suffit pour cela de dissoudre le sel dans l'eau et de précipiter la solution par l'ammoniaque. Toutefois, il est important de n'employer que la quantité strictement nécessaire de ce réactif ; sans cela, on perdrait de la morphine, cet alcaloïde étant soluble dans l'ammoniaque.

Le bon opium de Smyrne renferme de 10 à 15 pour 100 de morphine.

Si on veut obtenir la morphine absolument pure, il faut l'épuiser par l'éther qui ne la dissout pas, et qui la débarrasse d'une certaine quantité de narcotine dont elle est souvent souillée.

La morphine cristallise en prismes transparents appartenant

système orthorhombique ; l'eau froide en dissout à peu près un millième, l'eau bouillante deux millièmes, l'alcool cinquante millièmes, l'éther des traces à peine ; les alcalis fixes et l'ammoniaque la dissolvent facilement. Ses dissolutions sont très-amères et dévient vers la gauche le plan de polarisation de la lumière.

Les cristaux de morphine fondent lorsqu'on les chauffe en dégageant 5.94 pour 100, soit une molécule d'eau de cristallisation ; la masse fondue se prend par le refroidissement en une substance radiée. Si on la chauffe plus fortement elle se charbonne, répand une odeur de résine, et peut même brûler avec une flamme vive et rouge. Au contact de l'acide azotique concentré, la morphine prend une belle teinte rouge ; ses solutions réduisent l'acide iodique et en précipitent l'iode. Le chlorure d'or prend, en présence de la morphine, une nuance bleue. Le perchlorure de fer se colore également en bleu, mais cette coloration est extrêmement fugace. La morphine précipite après quelque temps de l'argent métallique dans une solution de nitrate d'argent.

L'iode donne avec la morphine un composé qui a reçu le nom d'iodo-morphine, et dont la formule paraît être $(C^{17}H^{19}AzO^{5})^{4}I^{6}$.

Chauffée à 200° avec les alcalis caustiques, la morphine dégage de la méthylamine.

Les iodures de méthyle et d'éthyle réagissent à chaud sur la morphine, et la transforment en iodure d'ammoniums quaternaires qui fournissent des hydrates correspondants lorsqu'on les soumet à l'action de l'oxyde d'argent humide.

$$\underset{\text{Morphine.}}{C^{17}H^{19}AzO^{5}} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^{2}H^{5}I} = \underset{\text{Iodure d'ammonium morphyl-éthylique.}}{C^{17}H^{19}(C^{2}H^{5})AzO^{5}.I}$$

En traitant la morphine par les acides étendus, on obtient des sels fort solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, très-amers et généralement cristallisables.

Ces sels donnent, avec les alcalis caustiques et l'ammoniaque, un précipité de morphine soluble dans un excès de réactif ; ils sont également précipités par les réactifs généraux des alcaloïdes (acide tannique, iodure de potassium ioduré, etc.).

Dans l'action des agents oxydants sur la morphine, il paraît se produire une simple oxydation de cet alcaloïde. En effet, M. Schützenberger, en traitant une solution de chlorhydrate de morphine par l'azotite d'argent à 60°, a obtenu un dégagement de bioxyde

[illegible]

veau dépôt par la filtration, on concentre la liqueur filtrée, et on la précipite par la potasse caustique. Le précipité de codéine est lavé, séché et dissous dans l'éther qui le dépose en cristaux. Toutefois, si l'on veut avoir la codéine très-pure, il faut, avant de la faire cristalliser, la redissoudre dans l'acide chlorhydrique, décolorer sa solution par le charbon animal et la précipiter de nouveau.

La codéine se présente en gros cristaux octaédriques dérivés du système orthorhombique qui renferment une molécule d'eau de cristallisation. Elle fond à 150°, et se décompose à une température plus élevée.

Cet alcaloïde se dissout mieux dans l'eau que la morphine : 100 p. d'eau en dissolvent 1,26 partie à 15°, et 4 parties à 100° ; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, cette dernière propriété le distingue de la morphine.

La codéine est lévogyre. Ses solutions ramènent au bleu le tournesol rougi par les acides.

Elle n'est pas rougie par l'acide azotique, et ne prend aucune couleur bleue sous l'influence des persels de fer. On l'emploie en médecine comme sédatif nerveux dans les mêmes cas que la morphine ; son action paraît moins irritante.

Les sels de codéine sont presque tous cristallisables, mais jusqu'à ce jour peu étudiés.

L'iode donne, avec la codéine, un composé, l'iodo-codéine, qui a pour formule $(C^{18}H^{21}AzO^3)^2I^6$ et qui se décompose déjà à 100°.

Une solution alcoolique concentrée de codéine absorbe le cyanogène en se colorant d'abord en jaune puis en brun. La liqueur laisse déposer peu à peu des cristaux de cyanocodéine $C^{18}H^{21}AzO^3.Cy^2$.

La codéine est peut-être de la méthylmorphine $C^{17}H^{18}(CH^3)AzO^3$. En effet, en la chauffant en tube fermé avec de l'acide chlorhydrique concentrée, on l'a dédoublée en eau, chlorure de méthyle et apomorphine.

$$\underset{\text{Codéine.}}{C^{17}H^{18}(CH^3)AzO^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Apomorphine.}}{C^{17}H^{17}AzO^2}$$

Narcotine $C^{22}H^{23}AzO^7$. La narcotine se trouve dans le tourteau d'opium qui reste sous la presse lorsqu'on a épuisé ce corps à diverses reprises par l'eau. Pour l'en extraire, on traite ce tourteau par de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout la narcotine, et l'on presse de nouveau. La solution chlorhydrique est ensuite pré-

rougi.

La narcotine est fortement lévogyre, les acides mod dérablement ce pouvoir rotatoire et le font passer à dr

Ni l'ammoniaque, ni la potasse ne dissolvent la narcot ferriques ne se colorent pas en bleu sous l'influence de

A 170°, la narcotine fond en un liquide qui cristal refroidissement lent, et qui par un refroidissement rap en une masse amorphe. Un peu au-dessus de son poi elle se colore ; à 220°, elle se boursoufle, dégage de l'a et laisse de l'acide hémipinique $C^{10}H^{10}O^{6}$; chauffée en tu de l'eau, elle se dissout en donnant une liqueur jaun fort amère contenant de la méconine $C^{10}H^{10}O^{4}$ et une b la cotarnine $C^{12}H^{15}AzO^{3}$.

$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^{7}} = \underset{\text{Méconine.}}{C^{10}H^{10}O^{4}} + \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{12}H^{15}AzO^{3}}$$

Distillée avec de l'hydrate de potassium, la narcotine la triméthylamine.

Sous l'influence des agents d'oxydation, la narcotine cotarnine et les acides opianique et hémipinique.

$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^{7}} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{12}H^{15}AzO^{3}} + \underset{\text{Acide}}{C^{10}H^{1}}$$

on obtient dans ces cas trois nouvelles bases dont les rapports avec la narcotine sont représentés par les formules suivantes (Matthiessen et Foster) :

$$\underbrace{C^{22}H^{23}AzO^7 = C^{19}H^{14}(CH^3)^3AzO^7}_{\text{Narcotine.}}$$

$C^{19}H^{15}(CH^3)^2AzO^7$	$C^{19}H^{16}(CH^3)AzO^7$	$C^{19}H^{17}AzO^7$
Diméthyl-nornarcotine.	Méthylnornarcotine.	Nornarcotine.

Le cadre de cet ouvrage ne nous permet pas d'étudier en détail tous ces produits de dédoublement.

La narcotine agit moins énergiquement sur l'économie animale que la morphine ; elle est cependant assez vénéneuse pour qu'on puisse tuer un chien en lui en administrant un gramme et demi.

La narcotine étant douée de propriétés basiques fort peu énergiques, ne forme, en se combinant avec les acides, que des sels très-peu stables. Ces sels se décomposent lorsqu'on évapore leurs solutions, et quelquefois même lorsqu'on les étend. Le sous-acétate de plomb en sépare de la narcotine, ce qui distingue ce corps de la plupart des autres alcalis organiques.

Strychnine $C^{21}H^{22}Az^2O^2$. On extrait ce corps de la fève de Saint-Ignace ou de la noix vomique où il se trouve mélangé avec la brucine. La noix vomique est moins riche que la fève de Saint-Ignace, mais elle est aussi beaucoup moins chère. Aussi l'emploie-t-on exclusivement pour la préparation de cet alcaloïde.

Les noix vomiques réduites en poudre sont épuisées par de l'acide sulfurique très-étendu et bouillant, puis soumises à la presse. Le liquide acide est ensuite saturé par un excès d'hydrate de calcium. Il se forme ainsi un précipité de sulfate calcique, de strychnine et de brucine. Ce précipité recueilli sur un filtre, comprimé et desséché, est traité par l'alcool bouillant qui dissout la strychnine et la brucine. On filtre à chaud. En se refroidissant, l'alcool abandonne la plus grande partie de la strychnine à l'état cristallisé, tandis que la brucine reste en dissolution, et peut être obtenue par l'évaporation du liquide. On purifie ensuite ces deux alcaloïdes par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle ou en prismes quadrilatères terminés par des pyramides à quatre faces. Elle est incolore, sans odeur, fort amère et d'un arrière-goût désagréable.

Une partie de strychnine exige pour se dissoudre 6667 p. d'eau à la température de 10°, et 2500 p. d'eau bouillante. L'alcool ordinaire la dissout assez bien, l'alcool absolu la dissout à peine et l'éther ne la dissout pas du tout ; les huiles essentielles la dissolvent facilement.

En solution alcoolique, la strychnine est fortement lévogyre : les acides modifient ce pouvoir rotatoire. Distillée avec de la potasse caustique, la strychnine donne des alcaloïdes volatils de la série quinoléique (quinoléine C^9H^7Az, et ses homologues). Mélangée avec du bioxyde de plomb ou du dichromate de potassium, puis arrosée avec de l'acide sulfurique, elle prend une belle couleur bleue qui passe rapidement, par le violet et le rouge, au jaune pur.

L'acide azotique concentré ne colore pas en rouge la strychnine : tout au plus lui communique-t-il une coloration jaune.

La strychnine est un des poisons les plus énergiques que l'on connaisse : cinq centigrammes de ce corps font périr un homme en un quart d'heure, au milieu de violentes attaques de tétanos. Elle éteint l'action des nerfs sensitifs, en excitant violemment les racines motrices des nerfs spinaux. Selon M. Vella, le curare injecté dans le sang est le meilleur antidote de la strychnine ; sous son influence, les symptômes de l'empoisonnement cessent d'une manière subite. Cette propriété du curare ne tient point à une combinaison chimique qui s'effectuerait entre lui et la strychnine, mais à son action sur l'économie qui est inverse de celle de la strychnine ; on sait, en effet, par les belles expériences de M. Claude Bernard, que le curare agit sur les racines motrices des nerfs spinaux en les paralysant.

La strychnine, sous l'influence du chlore, donne des produits de substitution qui conservent toute l'action toxique de cet alcali. L'iode la convertit en plusieurs iodostrychnines dont l'une renferme $C^{21}H^{22}Az^2O^2,HI,I^2$.

Soumise à l'influence de l'iodure de méthyle, elle fixe directement une molécule de ce corps et donne l'iodure d'un ammonium $(C^{21}H^{22}Az^2O^2,CH^3)I$, dont on peut préparer l'hydrate et de nombreux sels. Ces corps ne sont pas vénéneux.

Les sels de strychnine sont fort amers, le carbonate de soude et les alcalis caustiques y font naître des précipités insolubles dans un excès de réactif. L'ammoniaque y détermine la formation d'un

précipité qu'un excès de réactif redissout, mais qui se reprécipite ensuite au bout de quelque temps, et qui, alors, ne se dissout plus, quelle que soit la quantité d'ammoniaque que l'on fasse agir sur lui.

On emploie la strychnine contre les paralysies. Le sulfate de cette base a été essayé sans succès contre le choléra.

Brucine $C^{23}H^{26}Az^2O^4 + 4H^2O$. Nous avons déjà vu comment on extrait cet alcaloïde des végétaux qui le contiennent; ses propriétés sont les suivantes :

La brucine cristallise en prismes droits à base rhombe. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout un peu plus dans ce liquide que la strychnine ; elle est très-soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Ses dissolutions sont lévogyres, mais les acides affaiblissent son pouvoir rotatoire.

Les cristaux de brucine contiennent quatre molécules d'eau de cristallisation, qu'ils perdent à l'air en s'effleurissant.

L'acide sulfurique concentré colore la brucine en rose d'abord, en jaune et vert jaunâtre ensuite. L'acide azotique concentré lui communique une belle couleur rouge. Suivant Gerhardt, il se dégage de l'azotite de méthyle dans cette réaction.

Distillé avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, cet alcaloïde donne, entre autres produits, de l'acide formique et un liquide inflammable qui paraît être de l'alcool méthylique.

L'iode donne, avec la brucine, une iodobrucine $C^{23}H^{26}Az^2O^4,III,I^2$.

Le chlore et le brome donnent, avec la brucine, des produits de substitution.

La brucine fixe directement une molécule d'un iodure alcoolique.

Les sels de brucine ont une saveur amère et cristallisent pour la plupart ; l'acide azotique les colore en rouge comme la brucine elle-même. Ils sont décomposés par les alcalis minéraux qui précipitent de la brucine de leurs dissolutions. L'ammoniaque en précipite aussi de la brucine. Celle-ci se dissout dans un excès de réactif, mais se dépose au bout de quelque temps et refuse alors absolument de se dissoudre dans l'ammoniaque.

La strychnine et la morphine déplacent la brucine de ses sels.

Étendus d'eau et mélangés avec un léger excès d'acide tartrique, ces sels ne se troublent pas par l'addition des bicarbonates alcalins.

Quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2 + naq$. La quinine se trouve dans les diverses espèces de quinquinas où elle est accompagnée de la cin-

[illegible]

[illegible] chaux, et on l'épuise [illegible] s'empare de l'acide quinique [illegible] cinchonique auxquels les alcal[illegible] [illegible] libres se dissolvent dans l'al[illegible]

On retire le sulfate de quinine pur de cette solution alcoolique comme dans le procédé précédent.

On peut obtenir la quinine pure en précipitant son sulfate [illegible] un alcali minéral.

Ainsi préparée, la quinine se présente sous la forme d'une masse blanche amorphe. Elle est inodore, fort amère; d'après des expé-

riences toutes récentes de M. J. Regnauld, elle se dissout à 15° dans 2265 p. d'eau et dans 760 p. d'eau bouillante ; dans 1 p. 33 d'alcool à 15°, dans 22 p. 6 d'éther et 1 p. 9 de chloroforme à 15°. Les huiles grasses ou essentielles la dissolvent aussi. Sa solution alcoolique est lévogyre, le pouvoir rotatoire diminue à mesure que la température s'accroît, il augmente sous l'influence des acides.

La quinine est un alcaloïde puissant, elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par les acides, donne avec la plupart des acides des sels bien définis et se dissout même dans l'eau à la faveur de l'anhydride carbonique en formant un carbonate soluble.

Lorsqu'on précipite une dissolution étendue de sulfate de quinine par l'ammoniaque en excès, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelque temps, on voit se former de fines aiguilles qui renferment trois molécules d'eau de cristallisation ; cet hydrate, pas plus que la quinine pure, ne se dépose en cristaux de sa solution dans l'alcool.

On obtient un autre hydrate qui ne contient qu'une molécule d'eau, en laissant pendant longtemps au contact de l'air de la quinine récemment précipitée, et que l'on a soin de maintenir humide, ce second hydrate peut être recristallisé dans l'alcool.

Les acides dilués dissolvent facilement la quinine. Ces solutions sont fortement dichroïques, elles sont incolores lorsqu'on les interpose entre l'œil et la lumière et présentent une teinte bleuâtre lorsqu'on les regarde par réflexion.

L'acide sulfurique concentré et l'acide azotique dissolvent à froid la quinine sans la colorer ; à chaud, la solution obtenue au moyen de l'acide sulfurique rougit et finit par noircir.

Lorsqu'à la solution d'un sel de quinine, on ajoute de l'eau chlorée et quelques gouttes d'ammoniaque, il se produit une coloration verte. Cette coloration vire au violet, puis au rouge foncé par une nouvelle addition d'eau chlorée, si l'on a eu soin de ne pas employer un excès d'ammoniaque.

Lorsque, après avoir versé de l'eau chlorée concentrée et exempte d'acide chlorhydrique dans une solution de sulfate de quinine, on y ajoute du ferro-cyanure de potassium en poudre, le liquide ne tarde pas à prendre une teinte rouge foncée ; la même teinte prend naissance lorsqu'on substitue, au ferro-cyanure potassique, l'eau de chaux ou de baryte, ou même encore le phosphate ou le borate sodique.

Broyée avec de l'iode, la quinine donne une matière brune, la même probablement qui se précipite lorsqu'on traite un sel de quinine par l'iodure de potassium ioduré. On a attribué à cette substance la formule $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2I^2$.

On obtient un sulfate d'iodo-quinine $C^{20}H^{24}Az^2O^2,I^2,H^2SO^4 + 5H^2O$, en versant une solution alcoolique d'iode dans une solution acétique concentrée et chaude de sulfate neutre de quinine; au bout de quelques heures, il se dépose de larges plaques bien cristallisées de sulfate d'iodo-quinine. Ces cristaux présentent des reflets vert-émeraude, tandis que par transparence ils sont presque incolores: lorsqu'on place deux cristaux en croix, les deux lames superposées ne laissent presque pas passer de lumière, et ce phénomène se montre même sur des plaques n'ayant qu'un vingtième de millimètre d'épaisseur.

Le sulfate d'iodo-quinine, auquel on a donné le nom d'herapathite, d'après son inventeur Herapath, possède donc les mêmes propriétés optiques que la tourmaline et peut se substituer à ce dernier corps dans la construction des appareils de polarisation.

Lorsqu'on distille la quinine avec de l'hydrate de potassium, il se produit de la quinoléine ou plutôt un mélange de quinoléine $(C^9H^7)'''Az$, de lépidine $(C^{10}H^9)'''Az$, de dispoline $(C^{11}H^{11})'''Az$ et de bases homologues; le résidu contient du formiate de potassium.

Les iodures d'éthyle et de méthyle se combinent avec la quinine formant des iodures d'ammoniums quaternaires.

$$\underset{\text{Quinine.}}{C^{20}H^{24}Az^2O^2} + \underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} = \underset{\text{Iodure d'éthyl-quinyl-ammonium.}}{C^{20}H^{24}Az^2O^2.C^2H^5.I}$$

Par l'oxyde d'argent humide, on peut transformer ces iodures en hydrates correspondants: ces hydrates ont des propriétés basiques fort prononcées.

La quinine et ses sels sont de puissants fébrifuges.

Dérivant de deux molécules d'ammoniaque, la quinine est diatomique et diacide : elle peut s'unir à une molécule d'un acide monatomique pour former un sel basique, ou a deux molécules du même acide pour former un sel neutre.

$C^{20}H^{24}Az^2O^2,HCl + 1\frac{1}{2}H^2O$. . . chlorhydrate basique.
$C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl$. . . . . chlorhydrate neutre.

Ses tendances sont cependant plutôt monoacides, les sels basiques sont en effet bien plus stables que les sels diacides.

La quinine forme aussi deux sulfates : un basique, c'est le sulfate du commerce, qui renferme deux molécules de quinine pour une d'acide sulfurique et qui a pour formule $(C^{20}H^{24}Az^2O^2)^2,H^2SO^4+7H^2O$, et un sulfate neutre qui se produit lorsqu'on ajoute au sel précédent une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient déjà. La formule de ce dernier est $C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^2SO^4+7H^2O$. Celui-ci étant beaucoup plus soluble que le sulfate basique, il est toujours bon, dans les préparations pharmaceutiques où entre ce dernier sel, d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour le dissoudre.

Plusieurs auteurs appellent neutres les sels que nous appelons basiques, et acides ceux que nous appelons neutres. Mais la quinine étant une diamine, la nomenclature que nous avons adoptée nous paraît préférable.

Le sulfate de quinine étant un médicament précieux, mais en même temps fort cher, a été souvent fraudé. Les matières que l'on y a introduites frauduleusement sont : Le sulfate de calcium cristallisé, l'acide borique, la mannite, le sucre, l'amidon, la salicine, l'acide stéarique, les carbonates de calcium et de magnésium, et les sulfates de cinchonine et de quinidine. Voici de quelle manière on peut découvrir ces diverses falsifications :

1° En chauffant doucement le sulfate de quinine avec de l'alcool à 21° (2 gr. de ce sel pour 120 gr. d'alcool), il se dissout complétement ; il laisse au contraire un résidu insoluble s'il est mélangé d'amidon, de magnésie, de sels minéraux ou de certaines autres substances étrangères ;

2° On peut encore découvrir les substances minérales qui seraient susceptibles de se dissoudre dans l'alcool en incinérant le sel suspect. Ces substances restent comme résidu, tandis que le sulfate de quinine pur ne doit pas laisser de cendres ;

3° La salicine se reconnaît à la couleur rouge foncé que prend le sel suspect au contact de l'acide sulfurique concentré ;

4° L'acide stéarique reste comme résidu lorsqu'on dissout le sulfate de quinine dans de l'eau acidulée.

5° Pour découvrir le sucre et la mannite, on dissout le sel dans de l'eau acidulée, et l'on précipite sa solution par un léger excès d'hydrate barytique ; il se forme un dépôt de quinine et de sulfate barytique. On fait passer un courant d'anhydride carbonique à travers la liqueur pour entraîner l'excès de baryum à l'état de carbonate insoluble, puis on fait bouillir afin de précipiter la quinine

qui a pu se dissoudre à la faveur de l'anhydride carbonique et finalement on filtre. Si le sulfate examiné est pur, la liqueur filtrée ne doit pas laisser de résidu sensible lorsqu'on l'évapore: elle en laisse un au contraire dans le cas où ce sel contenait du sucre ou de la mannite;

6° Quant au sulfate de cinchonine, le sulfate de quinine en renferme toujours 2 ou 3 centièmes, provenant non d'une fraude, mais d'une purification incomplète.

Le meilleur moyen pour déterminer les quantités respectives de quinine et de cinchonine contenues dans le sulfate qu'on examine est le suivant :

On ajoute à un ou deux grammes de ce sel quelques grammes d'ammoniaque et de l'éther lavé à l'eau, on agite fortement et on laisse reposer. La couche supérieure éthérée renferme toute la quinine, tandis que la cinchonine reste en suspension à la surface de la couche aqueuse, parce qu'elle est à la fois fort peu soluble dans l'eau et dans l'éther. On sépare l'éther à l'aide d'un entonnoir à robinet; on l'évapore et on pèse le résidu qu'il laisse, on répète ensuite la même opération en ayant soin toutefois de substituer à l'éther le chloroforme qui dissout à la fois la quinine et la cinchonine. Ce dernier liquide évaporé laisse un résidu plus pesant que le premier. La différence entre les poids de ces deux résidus donne le poids de la cinchonine;

7° Pour découvrir enfin le sulfate de quinidine, on profite de la grande différence de solubilité des oxalates de quinine et de quinidine. L'oxalate de quinidine est assez soluble dans l'eau froide pour ne pas se précipiter par double décomposition, lorsqu'on mélange des solutions d'oxalate d'ammonium et de sulfate de quinidine. Au contraire, dans les mêmes conditions, la quinine se précipite assez complétement pour que la liqueur n'en renferme plus que des traces. Voici comment on opère :

On dissout 10 grammes de sel suspect dans l'eau, on précipite par un léger excès d'oxalate d'ammonium et l'on filtre. Si le sulfate est pur, la liqueur filtrée se trouble à peine par l'addition de l'ammoniaque, si, au contraire, il renferme du sulfate de quinidine, ce dernier se trouve en totalité dans la liqueur filtrée, et celle-ci fournit un précipité abondant lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque.

Cinchonine $C^{20}H^{24}Az^2O$. Nous avons vu que les eaux mères de

du sulfate de
pureté

[illegible]

[illegible]

ties d'eau [illegible] pour se dissoud[illegible]
lement dans l'alcool que la quinine, et [illegible] ut à peine ;
elle est un peu soluble dans le chloroform[illegible] ules grasses et
les huiles essentielles. Sa saveur est amère, mais cette amertume
est lente à se développer par suite de la faible solubilité de l'alcali,

Les solutions de cinchonine possèdent une réaction alcaline et sont dextrogyres. Ce pouvoir rotatoire est affaibli par les acides.

La cinchonine fond à 260° en un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée elle se sublime en répandant une odeur aromatique. Dans le gaz hydrogène et dans le gaz ammoniac, on peut sublimer la cinchonine et l'obtenir sous la forme de prismes brillants qui ont plus de deux centimètres de long.

La cinchonine résiste assez bien aux agents d'oxydation ; elle est cependant attaquée à froid par le permanganate de sodium et fournit plusieurs produits complexes que MM. E. Caventou et Willm ont étudiés. La cinchonine se dissout facilement dans les acides en donnant des sels bien définis.

Avec le chlore et le brome, elle donne des alcalis chlorés ou bromés. Ses solutions salines ne se colorent pas en vert comme celles de quinine, lorsqu'on fait agir successivement sur elles l'éther, l'eau de chlore et l'ammoniaque.

Elle se comporte comme la quinine avec l'iode et l'iodure de potassium ioduré.

Distillée avec l'hydrate de potassium, elle donne, comme la quinine, un mélange d'alcaloïdes volatils contenant de la quinoléine, de la lépidine, etc.

La cinchonine est moins efficace comme fébrifuge que la quinine.

La *cinchonine a pour* formule $C^{20}H^{24}Az^{2}O$; la base commerciale

[illegible] solubles dans [illegible] avec chaque acide deux [illegible] lecules d'un acide monato- [illegible] diatomique pour une molécule [illegible] que, qui renferme une seule molécule [illegible] le pour une de cinchonine, ou une molécule [illegible] que pour deux de cinchonine. Exemples :

Hydrate basique.	$C^{20}H^{24}Az^2O.HCl + 2H^2O$,
Sel neutre.	$C^{20}H^{24}Az^2O.(HCl)^2$,
Sulfate basique.	$(C^{20}H^{24}Az^2O)^2.H^2SO^4 + 2H^2O$.
Sulfate neutre	$C^{20}H^{24}Az^2O.H^2SO^4 + 3H^2O$.

La cinchonine se comporte comme la quinine avec l'iodure de méthyle ; elle forme avec ce corps l'iodure d'un ammonium quaternaire dont l'hydrate s'obtient en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur l'iodure.

$$\underset{\text{Cinchonine.}}{C^{20}H^{24}Az^2O} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} = \underset{\text{Iodure de méthyl-cinchonyl-ammonium.}}{C^{20}H^{24}(CH^3)Az^2O.I}$$

Pipérine $C^{17}H^{19}AzO^3$. Les différentes espèces de poivre contiennent un alcaloïde particulier, la pipérine, qu'on en isole de la manière suivante : On fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool à 80 centièmes du poivre pulvérisé grossièrement et déjà épuisé par de l'eau froide. Les liqueurs alcooliques, réunies et soumises à la distillation laissent un résidu qu'on lave à l'eau froide et qu'on reprend par l'alcool après l'avoir additionné d'une quantité d'hydrate de calcium s'élevant au seizième du poivre employé. La liqueur filtrée et convenablement concentrée laisse déposer la pipérine

r la purifier complétement, on la lave à l'éther et on la fait talliser dans l'alcool auquel on a ajouté du charbon animal.

ı pipérine cristallise en prismes clinorhombiques incolores ; ı base est presque sans saveur, cependant sa solution alcoolique ède une saveur piquante et poivrée.

n point de fusion est situé vers 100°.

e est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau ıllante et dans l'éther ; l'alcool la dissout aisément.

L'acide sulfurique concentré colore la pipérine en rouge sang.

La potasse alcoolique bouillante la dédouble en acide pipérique et une nouvelle base, la pipéridine.

$$\underset{\text{Pipéridine.}}{C^{17}H^{19}AzO^3} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Pipéridine.}}{C^5H^{11}Az} + \underset{\text{Pipérate de potassium.}}{C^{12}H^9KO^4}$$

La pipéridine $C^5H^{11}Az$ dont la découverte est due à M. Cahours, constitue un liquide bouillant à 106°, doué de propriétés basiques énergiques ; c'est un alcali secondaire contenant le radical diatomique $(C^5H^{10})''$.

L'acide pipérique $C^{12}H^{10}O^4$ est un acide monobasique qui cristallise en aiguilles fines, fusibles à 150° ; il doit être représenté par la formule décomposée $C^6H^3\left\{\begin{array}{l} C^4H^4-CO^2H \\ O \\ O \end{array}\right. > CH^{2''}$, qui le rattache à la série benzénique. Oxydé par le permanganate de potassium, il donne l'aldéhyde pipéronylique (pipéronal).

$$\underset{\text{Acide pipérique.}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l} C^4H^4-CO^2H \\ O \\ O \end{array}\right. > CH^{2''}} + \underset{\text{Oxygène.}}{4O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Pipéronal.}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l} COH \\ O \\ O \end{array}\right. > CH^{2''}}$$

Le pipéronal, en fixant ultérieurement un atome d'oxygène se convertit en acide pipéronylique qui est l'acide méthylène-protocatéchique, et qu'on a obtenu synthétiquement en chauffant un mélange d'acide protocatéchique, d'iodure de méthylène et de potasse.

$$\underset{\text{Aldéhyde méthylène-protocatéchique (pipéronal).}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l} COH \\ O \\ O \end{array}\right. > CH^{2''}} \qquad \underset{\text{Acide méthylène-protocatéchique (acide pipéronylique).}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ O \\ O \end{array}\right. > CH^{2''}} \qquad \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^6H^3\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ OH \\ OH \end{array}\right.}$$

La pipérine est une base faible ; elle donne des sels définis, que l'eau dédouble en acide et en alcaloïde.

La solution alcoolique de pipéridine additionné à chaud d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium laisse déposer, par le refroidissement, des prismes d'iodopipérine $(C^{17}H^{19}AzO^{3})^{2}HI,I^{2}$, de couleur bleu d'acier.

Aconitine $C^{30}H^{47}AzO^{7}$. Cet alcaloïde existe dans les feuilles de l'*aconitum napellus*. Pour l'en extraire, on épuise ces feuilles par l'alcool, et l'on traite le soluté alcoolique par l'hydrate de calcium. L'alcaloïde mis en liberté par cette base reste dissous. On filtre et l'on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur filtrée ; il se dépose du sulfate de calcium qu'on sépare par filtration, puis on évapore pour chasser l'alcool, et l'on précipite l'aconitine plus ou moins impure de la liqueur aqueuse, au moyen d'un carbonate alcalin. Le précipité est redissous dans l'alcool, et ce dernier évaporé après avoir été décoloré par le charbon animal. Le résidu redissous dans l'acide sulfurique et précipité de nouveau par un carbonate alcalin donne un dépôt qui, traité par l'éther, abandonne à ce liquide de l'aconitine pure.

A l'état de pureté, l'aconitine se dépose de sa solution dans l'alcool aqueux sous la forme de grains blancs pulvérulents, et quelquefois aussi à l'état d'une masse compacte transparente et vitreuse. Elle est inodore et très-amère ; elle est peu soluble dans l'eau froide, et plus soluble dans l'eau bouillante dont elle exige 50 parties pour se dissoudre; sa solution aqueuse est fortement alcaline. Elle se dissout très-bien dans l'alcool et moins dans l'éther. Elle ne se colore pas par l'action de l'acide azotique : l'acide sulfurique la colore d'abord en jaune, puis en rouge violacé.

L'aconitine fond à 80°, et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, le tout sans perdre d'eau ; à 220°, elle se colore en brun et à une température plus élevée elle se décompose.

La teinture d'iode donne avec elle un précipité couleur de kermès.

L'aconitine est un poison violent, dont un milligramme suffit pour tuer un oiseau en quelques minutes, et dont cinq milligrammes le tuent subitement. L'animal meurt au milieu de violents accès tétaniques. Elle dilate aussi la pupille.

Les sels d'aconitine sont difficilement cristallisables, ils se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'eau sans être déliquescents. Les alcalis précipitent de l'aconitine de leur solution aqueuse.

la préparation du sulfate de quinine contiennent du sulfate de cinchonine. On peut en extraire ce dernier alcali à l'état de pureté en les précipitant par le carbonate sodique et épuisant le précipité par l'éther qui dissout la quinine et laisse la cinchonine. On dissout ensuite cette dernière dans l'alcool, on décolore la liqueur par le charbon animal, on la filtre et on l'abandonne à une évaporation lente. La cinchonine se dépose cristallisée en prismes quadrilatères ou en aiguilles déliées, incolores et brillantes, ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

La cinchonine est insoluble dans l'eau froide, et exige 2500 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; elle se dissout moins facilement dans l'alcool que la quinine, et l'éther la dissout à peine; elle est un peu soluble dans le chloroforme, les huiles grasses et les huiles essentielles. Sa saveur est amère, mais cette amertume est lente à se développer par suite de la faible solubilité de l'alcali,

Les solutions de cinchonine possèdent une réaction alcaline et sont dextrogyres. Ce pouvoir rotatoire est affaibli par les acides.

La cinchonine fond à 260° en un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée elle se sublime en répandant une odeur aromatique. Dans le gaz hydrogène et dans le gaz ammoniac, on peut sublimer la cinchonine et l'obtenir sous la forme de prismes brillants qui ont plus de deux centimètres de long.

La cinchonine résiste assez bien aux agents d'oxydation; elle est cependant attaquée à froid par le permanganate de sodium et fournit plusieurs produits complexes que MM. E. Caventou et Willm ont étudiés. La cinchonine se dissout facilement dans les acides en donnant des sels bien définis.

Avec le chlore et le brome, elle donne des alcalis chlorés ou bromés. Ses solutions salines ne se colorent pas en vert comme celles de quinine, lorsqu'on fait agir successivement sur elles l'éther, l'eau de chlore et l'ammoniaque.

Elle se comporte comme la quinine avec l'iode et l'iodure de potassium ioduré.

Distillée avec l'hydrate de potassium, elle donne, comme la quinine, un mélange d'alcaloïdes volatils contenant de la quinoléine, de la lépidine, etc.

La cinchonine est moins efficace comme fébrifuge que la quinine.

La cinchonine a pour formule $C^{20}H^{24}Az^{2}O$; la base commerciale

elle est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool. Elle est très-alcaline et d'une saveur très-amère, elle fond à 90°, et se volatilise à 140°, en se décomposant en partie.

L'atropine se dissout facilement dans les acides ; ses sels sont difficilement cristallisables et altérables à l'air.

L'acide azotique l'attaque avec dégagement de vapeurs rutilantes.

Lorsqu'on fait bouillir quelque temps de l'atropine avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme une huile qui surnage et qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline ; le corps qui se produit ainsi est doué de propriétés acides. L'acide chlorhydrique retient en dissolution un alcaloïde qui répond à la formule $C^8H^{15}AzO$. Cet alcaloïde est cristallisable et fond à 61°. Déjà on avait dédoublé l'atropine en un acide, l'*acide atropique* et en un alcaloïde, *la tropine* en la soumettant à l'action de l'hydrate de baryum. M. Kraut, à qui était due cette dernière expérience, a démontré que les produits obtenus par la baryte sont identiques avec ceux obtenus au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide atropique $C^9H^8O^2$ est un isomère de l'acide cinnamique (*voy.* t. II, p. 459).

D'après les expériences de M. Lossen, la formation de l'acide atropique dans le dédoublement de l'atropine est précédée de celle d'un acide qui renferme une molécule d'eau de plus que lui, l'acide tropique (α-phényl-lactique) $C^9H^{10}O^3$ (t. II, p. 469) qui, en perdant H^2O, se transforme en acide atropique.

1° $C^{17}H^{23}AzO^3$ (Atropine.) + H^2O (Eau.) = $C^9H^{10}O^3$ (Acide tropique.) + $C^8H^{15}AzO$ (Tropine.)

2° $C^9H^{10}O^3$ (Acide tropique.) — H^2O (Eau.) = $C^9H^8O^2$ (Acide atropique.)

Lorsqu'on chauffe un mélange d'atropine et d'iodure d'éthyle, on voit se former un précipité cristallin d'iodure d'éthyl-atropinium $C^{17}H^{23}(C^2H^5)AzO^3.I$.

L'atropine agit comme un violent poison sur l'économie animale. Elle dilate fortement la pupille, détermine une constriction dans le palais, une sensation de sécheresse dans la bouche, des vertiges, des maux de tête et même la mort.

Les sels d'atropine ne sont précipités par les alcalis que quan-

Pour la purifier complétement, on la lave à l'éther et on la fait cristalliser dans l'alcool auquel on a ajouté du charbon animal.

La pipérine cristallise en prismes clinorhombiques incolores ; cette base est presque sans saveur, cependant sa solution alcoolique possède une saveur piquante et poivrée.

Son point de fusion est situé vers 100°.

Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther ; l'alcool la dissout aisément.

L'acide sulfurique concentré colore la pipérine en rouge sang.

La potasse alcoolique bouillante la dédouble en acide pipérique et une nouvelle base, la pipéridine.

$$\underset{\text{Pipéridine.}}{C^{17}H^{19}AzO^{3}} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} = \underset{\text{Pipéridine.}}{C^{5}H^{11}Az} + \underset{\text{Pipérate de potassium.}}{C^{12}H^{9}KO^{4}}$$

La pipéridine $C^5H^{11}Az$ dont la découverte est due à M. Cahours, constitue un liquide bouillant à 106°, doué de propriétés basiques énergiques ; c'est un alcali secondaire contenant le radical diatomique $(C^5H^{10})''$.

L'acide pipérique $C^{12}H^{10}O^4$ est un acide monobasique qui cristallise en aiguilles fines, fusibles à 150° ; il doit être représenté par la formule décomposée $C^6H^3\left\{\begin{matrix} C^4H^4-CO^2H \\ O \\ O \end{matrix}\right\}CH^{2''}$, qui le rattache à la série benzénique. Oxydé par le permanganate de potassium, il donne l'aldéhyde pipéronylique (pipéronal).

$$\underset{\text{Acide pipérique.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix} C^4H^4-CO^2H \\ O \\ O \end{matrix}\right\}CH^{2''}} + \underset{\text{Oxygène.}}{4O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{2CO^2} + \underset{\text{Pipéronal.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix} COH \\ O \\ O \end{matrix}\right\}CH^{2''}}$$

Le pipéronal, en fixant ultérieurement un atome d'oxygène se convertit en acide pipéronylique qui est l'acide méthylène-protocatéchique, et qu'on a obtenu synthétiquement en chauffant un mélange d'acide protocatéchique, d'iodure de méthylène et de potasse.

$$\underset{\text{Aldéhyde méthylène-protocatéchique (pipéronal).}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix} COH \\ O \\ O \end{matrix}\right\}CH^{2''}} \qquad \underset{\text{Acide méthylène-protocatéchique (acide pipéronylique).}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ O \\ O \end{matrix}\right\}CH^{2''}} \qquad \underset{\text{Acide protocatéchique.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ OH \\ OH \end{matrix}\right.}$$

de glycérine desséchée à 160°, et soumettant le mélange pendant quelque temps à une température de 140° ou 150°, on obtient une masse solide. Cette masse débarrassée par l'eau de la glycérine qu'elle renferme est le sel ammoniacal d'un nouvel acide, l'acide hydurilique $C^8H^6Az^4O^6$. Ce sel, dissous dans l'ammoniaque bouillante et précipité à chaud par le sulfate de cuivre, donne un dépôt d'hydurilate cuivrique, d'où l'on peut extraire l'acide hydurilique à l'aide de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Acide dialurique.}}{5C^4H^4Az^2O^4} = \underset{\text{Hydurilate d'ammonium.}}{2C^8H^5(AzH^4)Az^4O^6} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{3CO^2} + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

Chauffé avec l'acide azotique, l'acide hydurilique fournit les dérivés suivants :

L'acide violurique (nitroso-barbiturique) . . . $C^4H^3(AzO)Az^2O^3$,
L'acide diliturique (nitro-barbiturique) . . . . $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$.
La violantine (combinaison des deux précédents) $C^8H^6(AzO,AzO^2)Az^4O^6$.

$$\underset{\text{Acide hydurilique.}}{C^8H^6Az^4O^6} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3} = \underset{\text{Acide violurique.}}{C^4H^3(AzO)Az^2O^3} + \underset{\text{Alloxane}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Eau}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Acide hydurilique.}}{C^8H^6Az^4O^6} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzHO^3} = \underset{\text{Acide diliturique.}}{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{AzHO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Les acides violurique ou diliturique traités par le brome perdent le groupe nitrogéné qu'ils renferment, en même temps qu'un atome d'hydrogène, et prennent en échange une molécule de brome; il se forme ainsi de l'acide bibromo-barbiturique.

$$\underset{\text{Acide violurique.}}{C^4H^3(AzO)Az^2O^3} + \underset{\text{Brome.}}{2\left(\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Bromure de nitrosyle.}}{AzOBr} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr} + \underset{\text{Acide bibromo-barbiturique.}}{C^4H^2Br^2Az^2O^3}$$

L'acide bibromo-barbiturique, sous l'action des agents réducteurs, peut fournir de l'acide monobromo-barbiturique $C^4H^3BrAz^2O^3$ et de l'acide barbiturique $C^4H^4Az^2O^3$; lorsque l'eau intervient dans la réaction, il peut se transformer en acides hydurilique et dialurique.

L'acide dialurique $C^4H^4Az^2O^4$ n'est autre que l'acide oxybarbiturique.

$$\underset{\text{Acide. barbiturique.}}{C^4H^4Az^2O^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4}$$

Lorsqu'on chauffe l'acide barbiturique pendant quelque temps, il se convertit en acide dibarbiturique en éliminant une molécule d'eau.

$$\underset{\text{Acide barbiturique.}}{2C^4H^4Az^2O^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide dibarbiturique.}}{C^8H^6Az^4O^5}$$

Ainsi en partant de l'alloxane, premier produit d'oxydation de l'acide urique, on obtient la série des composés suivants :

Alloxane. . . . . $C^4H^2Az^2O^4$.
Acide alloxanique. . . . . $C^4H^4Az^2O^5$ = une molécule d'alloxane, plus une molécule d'eau.

Acide mésoxalique. . . . . $C^3H^2O^5$.
Acide dialurique . . . . . $C^4H^4Az^2O^4$ = une molécule d'alloxane, plus une molécule d'hydrogène.

Alloxantine $C^8H^6Az^4O^8$ = deux molécules d'alloxane, plus une molécule d'hydrogène (une molécule d'alloxane, plus une molécule d'acide dialurique).

Acide hydurilique $C^8H^6Az^4O^6$ = deux molécules d'acide dialurique, moins un atome d'oxygène et moins une molécule d'eau.

Acide barbiturique $C^4H^4Az^2O^3$ = l'acide dialurique moins un atome d'oxygène.

Enfin les dérivés bromés, nitrés, nitrosés et nitroso-nitrés de l'acide barbiturique :

L'acide bromo-barbiturique . . . . . $C^4H^3BrAz^2O^3$.
L'acide bibromo-barbiturique . . . . . $C^4H^2Br^2Az^2O^3$.
L'acide nitroso-barbiturique (violurique). $C^4H^3(AzO)Az^2O^3$.
L'acide nitro-barbiturique (diliturique). $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$.
La violantine. . . . . $C^8H^6(AzO,AzO^2)Az^4O^6$.

A côté de ce premier groupe s'en place un second. Vient-on à oxyder l'alloxane au moyen de l'acide azotique, du carbone et de l'oxygène s'éliminent, et il se produit de l'acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

Traite-t-on l'acide parabanique par l'ammoniaque, il se forme sel ammoniacal d'un nouvel acide, l'acide oxalurique, qui est l'acide parabanique ce que l'acide alloxanique est à l'alloxane c'est-à-dire qui diffère de l'acide parabanique par une molécule d'eau qu'il contient en plus.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^3H^4Az^2O^4}$$

La dissolution aqueuse de l'acide oxalurique se décompose par la chaleur en acide oxalique et urée.

$$\underset{\text{Acide oxalurique.}}{C^3H^4Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, l'acide parabanique se double en s'hydrogénant à la manière de l'alloxane. Il se produit ainsi de l'oxalantine.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{2C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Oxalantine}}{C^6H^6Az^4O^6}$$

L'oxalantine est identique avec l'acide leucoturique qui se produit lorsqu'on décompose l'acide alloxanique par la chaleur. Dans cette dernière réaction, il se produit, en outre, de l'acide allanturique $C^3H^4Az^2O^3$, qui diffère de l'acide parabanique par H^2 qu'il possède en plus, exactement comme l'acide dialurique diffère par 2 de l'alloxane.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide allanturique.}}{C^3H^4Az^2O^3}$$

Enfin, dans la décomposition de l'acide alloxanique par la chaleur, on obtient encore l'hydantoïne $C^3H^4Az^2O^2$ qui représente de l'acide allanturique moins un atome d'oxygène, et qui est, par conséquent, à l'acide allanturique ce que l'acide barbiturique est à l'acide dialurique.

$$\underset{\text{Acide allanturique.}}{C^3H^4Az^2O^3} - \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2}$$

L'acide dialurique $C^4H^4Az^2O^4$ n'est autre que l'acide oxybarbiturique.

$$\underset{\text{Acide. barbiturique.}}{C^4H^4Az^2O^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4}$$

Lorsqu'on chauffe l'acide barbiturique pendant quelque temps, il se convertit en acide dibarbiturique en éliminant une molécule d'eau.

$$\underset{\text{Acide barbiturique.}}{2C^4H^4Az^2O^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide dibarbiturique.}}{C^8H^6Az^4O^5}$$

Ainsi en partant de l'alloxane, premier produit d'oxydation de l'acide urique, on obtient la série des composés suivants :

Alloxane. . . . . $C^4H^2Az^2O^4$.
Acide alloxanique. . . . . $C^4H^4Az^2O^5$ = une molécule d'alloxane, plus une molécule d'eau.

Acide mésoxalique. . . . . $C^3H^2O^5$.
Acide dialurique . . . . . $C^4H^4Az^2O^4$ = une molécule d'alloxane, plus une molécule d'hydrogène.

Alloxantine $C^8H^6Az^4O^8$ = deux molécules d'alloxane, plus une molécule d'hydrogène (une molécule d'alloxane, plus une molécule d'acide dialurique).

Acide hydurilique $C^8H^6Az^4O^6$ = deux molécules d'acide dialurique, moins un atome d'oxygène et moins une molécule d'eau.

Acide barbiturique $C^4H^4Az^2O^3$ = l'acide dialurique moins un atome d'oxygène.

Enfin les dérivés bromés, nitrés, nitrosés et nitroso-nitrés de l'acide barbiturique :

L'acide bromo-barbiturique . . . . . $C^4H^3BrAz^2O^3$.
L'acide bibromo-barbiturique . . . . . $C^4H^2Br^2Az^2O^3$.
L'acide nitroso-barbiturique (violurique). $C^4H^3(AzO)Az^2O^3$.
L'acide nitro-barbiturique (diliturique). $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$.
La violantine. . . . . $C^8H^6(AzO,AzO^2)Az^4O^6$.

A côté de ce premier groupe s'en place un second. Vient-on à oxyder l'alloxane au moyen de l'acide azotique, du carbone et de l'oxygène s'éliminent, et il se produit de l'acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$.

On n'a pas préparé jusqu'ici les dérivés nitrosés et nitrés de l'hydantoïne correspondants à l'acide violurique, à l'acide diliturique et à la violantine ; on n'a pas préparé non plus l'hydantoïne monobromée et bibromée correspondantes aux acides monobromo- et bibromo-barbiturique.

En somme, il existe 7 dérivés de l'acide parabanique qui sont à cet acide ce que les dérivés de l'alloxane sont à l'alloxane :

Acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$.

Acide oxalurique $C^3H^4Az^2O^4$ = acide parabanique, plus une molécule d'eau.

Acide oxalique $C^2H^2O^4$.

Oxalantine ou acide leucoturique $C^6H^6Az^4O^6$ = deux molécules d'acide parabanique, plus H^2.

Acide allanturique $C^3H^4Az^2O^3$ = une molécule d'acide parabanique, plus H^2.

Acide alliturique $C^6H^6Az^4O^4$ = deux molécules d'acide allanturique, moins H^2O, moins O.

Hydantoïne $C^3H^4Az^2O^2$ = acide allanturique, moins un atome d'oxygène.

Acide hydantoïque $C^3H^6Az^2O^3$ = une molécule d'hydantoïne, plus H^2O.

Pour montrer le parallélisme qui existe entre ces diverses séries, nous les écrirons en regard :

$C^4H^2Az^2O^4$ Alloxane.	—	CO	=	$C^3H^2Az^2O^3$ Acide parabanique.
$C^4H^4Az^2O^5$ Acide alloxanique.	—	CO	=	$C^3H^4Az^2O^4$ Acide oxalurique.
$C^3H^2O^5$ Acide mésoxalique.	—	CO	=	$C^2H^2O^4$ Acide oxalique.
$C^8H^6Az^4O^8$ Alloxantine.	—	2CO	=	$C^6H^6Az^4O^6$ Acide leucoturique (oxalantine).
$C^4H^4Az^2O^4$ Acide dialurique.	—	CO	=	$C^3H^4Az^2O^3$ Acide allanturique.
$C^8H^6Az^4O^6$ Acide hydurilique.	—	2CO	=	$C^6H^6Az^4O^4$ Acide alliturique.
$C^4H^4Az^2O^3$ Acide barbiturique.	—	CO	=	$C^3H^4Az^2O^2$ Hydantoïne

$C^4H^3BrAz^2O^3$ . . . . . .
Acide bromo-barbiturique.

$C^4H^2Br^2Az^2O^3$ . . . . . .
Acide bibromo-barbiturique.

$C^4H^3(AzO)Az^2O^3$ . . . . . .
Acide violuriq ıe.

$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3$ . . . . . .
Acide dilituriqne.

$C^8H^6(AzO,AzO^2)Az^4O^6$ . . . . . .
Violantine.

. . . . . $C^3H^6Az^2O^3$
Acide hydantoïque.

Au groupe parabanique se rattachent encore :

1° L'allantoïne qui se produit lorsqu'on chauffe l'acide urique avec de l'eau et du peroxyde de plomb,

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Peroxyde de plomb.}}{PbO^2} = \underset{\text{Carbonate de plomb.}}{\left.\begin{matrix}CO''\\Pb''\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Allantoïne}}{C^4H^6Az^4O^3}$$

et qui se rencontre toute formée dans le liquide amniotique de la vache. Traitée par l'acide iodhydrique, l'allantoïne se dédouble en hydantoïne et urée ; de l'iode se dépose.

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2}$$

2° Le glycoluryle $C^4H^6Az^4O^2$ qui diffère de l'allantoïne par un atome d'oxygène en moins. Ce corps se forme par l'action de l'amalgame du sodium sur l'allantoïne.

$$\underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Glycoluryle}}{C^4H^6Az^4O^2}$$

Les acides dédoublent à chaud le glycoluryle en urée et en hydantoïne.

$$\underset{\text{Glycoluryle.}}{C^4H^6Az^4O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2}$$

3° La tribromacétyl-urée $C^3H^3Br^3Az^2O^2$ que l'on obtient en faisant

agir le chlore ou le brome sur l'acide bibromo-barbiturique en présence de l'eau.

$$\underset{\text{Acide bibromo-barbiturique.}}{C^4H^2Br^2Az^2O^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide bromhydrique}}{HBr} + \underset{\text{Urée tribromacétylique.}}{C^3H^3Br^3Az^2O^2}$$

4° Le biuret $C^2H^5Az^3O^2$ qui provient de la réaction de l'ammoniaque sur la tribromacétyl-urée.

$$\underset{\text{Urée tribromacétylique.}}{C^3H^3Br^3Az^2O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Biuret.}}{C^2H^5Az^3O^2} + \underset{\text{Bromoforme.}}{CHBr^3}$$

5° La bromacétyl-urée qui peut être obtenue en faisant agir le bromure d'acétyle bromé sur l'urée.

$$\underset{\text{Bromure d'acétyle bromé.}}{C^2H^2BrO.Br} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} = \underset{\text{Bromacétyl-urée.}}{C^3H^5BrAz^2O^2} + \underset{\text{Acide bromhydrique.}}{HBr}$$

A l'aide de la bromacétyl-urée on peut préparer synthétiquement l'hydantoïne. Il suffit pour cela de chauffer le premier de ces corps avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Une molécule d'acide bromhydrique se sépare, et la bromacétyl-urée se transforme en glycolyl-urée ou hydantoïne.

$$\underset{\text{Bromacétyl-urée.}}{C^3H^5BrAz^2O^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Bromure ammonique.}}{AzH^4Br} + \underset{\text{Hydantoïne.}}{C^3H^4Az^2O^2}$$

A l'alloxane, à l'alloxantine, à l'acide dialurique et à l'acide oxalurique correspondent des amides que nous allons examiner.

Traite-t-on l'alloxane à chaud par l'ammoniaque, on obtient un corps qui a reçu le nom d'acide mycomélique, et qui n'est que de l'alloxanamide. Ce corps a pour formule $C^4H^4Az^4O^2$.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Alloxanamide.}}{C^4H^4Az^4O^2}$$

L'acide mycomélique se produit aussi lorsqu'on chauffe l'acide urique avec de l'eau à 180°.

Lorqu'on verse une solution de chlorure ammonique dans une solution d'alloxantine, il se produit de la dialuramide (uramile) $C^4H^5Az^3O^3$, de l'alloxane et de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^6Az^4O^8} + \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} = \underset{\text{Dialuramide (uramile).}}{C^4H^5Az^3O^5} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

En faisant agir l'oxyde d'argent ou l'oxyde de mercure sur la dialuramide, de manière à oxyder ce corps avec ménagement, on obtient du purpurate d'ammonium, appelé aussi murexide. Ce corps n'est autre que le sel d'ammonium de l'alloxantinamide (acide purpurique), encore inconnu à l'état de liberté.

$$\underset{\text{Dialuramide.}}{2C^4H^5Az^3O^5} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Purpurate d'ammonium.}}{C^8H^4(AzH^4)Az^3O^6} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

MM. Rosing et Schischkoff ont obtenu un corps qu'ils ont nommé oxalane, en traitant l'alloxane par l'ammoniaque en présence de l'acide cyanhydrique : l'oxalane répond à la formule $C^3H^5Az^3O^3$ et prend naissance suivant l'équation

$$\underset{\text{Alloxane.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} = \underset{\text{Oxalane.}}{C^3H^5Az^3O^3} + \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4} + \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2}$$

M. Strecker a démontré que ce corps doit être envisagé comme l'oxaluramide; en effet, en substituant l'éthylamine, l'aniline ou la toluidine à l'ammoniaque, dans cette opération, il a réussi à préparer des composés qui représentent de l'oxalane, dont un atome d'hydrogène est remplacé par de l'éthyle, du phényle ou du crésyle. Or le produit qui renferme du phényle est identique avec la phényl-oxaluramide (oxaluranilide), que Laurent et Gerhardt ont obtenue par l'action directe de l'aniline sur l'acide parabanique.

$$\underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3} + \underset{\text{Aniline.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az} = \underset{\text{Phényl-oxaluramide.}}{C^3H^4(C^6H^5)Az^3O^3}$$

Aux composés précédents, il faut joindre l'acide thionurique $C^4H^5Az^3O^4,SO^2$. On prépare ce corps, qui renferme les éléments de l'alloxane, de l'ammoniaque et de l'anhydride sulfureux, en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux à travers une dissolution bouillante d'alloxane dans l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} = \underbrace{C^4H^5Az^3SO^6 = C^4H^5Az^3O^4,SO^2}_{\text{Acide thionurique.}}$$

Sous l'influence de l'ébullition, la solution de l'acide thionurique se trouble : de l'acide sulfurique devient libre, et il se dépose de la dialuramide.

$$\underset{\text{Acide thionurique.}}{C^4H^5Az^3O^4,SO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2} + \underset{\text{Dialuramide.}}{C^4H^5Az^3O^5}$$

Pour se rendre compte de la manière dont tous ces dérivés ammoniacaux prennent naissance, on doit se rappeler que l'alloxane fixe de l'hydrogène, sous l'influence des corps réducteurs, pour se transformer en acide dialurique; que ce dernier perd de l'hydrogène lorsqu'on le soumet à des actions oxydantes et régénère l'alloxane, qu'enfin l'alloxantine est une combinaison d'alloxane et d'acide dialurique.

Si l'on traite l'alloxane par l'ammoniaque, ces deux corps s'unissent avec élimination d'eau, et de l'alloxanamide (acide mycomélique) se produit.

Fait-on intervenir l'anhydride sulfureux dans la réaction, on obtient d'abord une simple combinaison des corps mis en présence: mais si l'on vient à chauffer, l'anhydride sulfureux, qui est un réducteur, passe à l'état d'acide sulfurique, et il se forme de la dialuramide.

On conçoit aussi que la dialuramide se forme lorsqu'on soumet l'alloxantine à l'action d'un sel ammoniacal, mais alors de l'alloxane doit devenir libre.

Enfin, il est également naturel qu'en oxydant la dialuramide on la convertisse en alloxantinamide en lui enlevant de l'hydrogène.

M. Bæyer, auquel sont dus un grand nombre de composés uniques indiqués dans ce qui précède, a observé que la dialuramide prend naissance lorsqu'on traite l'acide violurique ou l'acide diliturique par l'hydrogène naissant. Cette réaction est analogue à celle où l'on donne naissance à l'acide oxybenzamidique (amidobenzoïque) en faisant agir l'hydrogène naissant sur l'acide nitrobenzoïque. Il ne faut pas oublier en effet que l'acide dialurique est l'acide oxybarbiturique, et que l'acide diliturique est l'acide nitrobarbiturique.

$$\underset{\text{Acide nitrobenzoïque.}}{C^7H^5(AzO^2)O^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^6} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide oxybenzamidique.}}{C^7H^7AzO^2}$$

$$\underset{\text{Acide diliturique.}}{C^4H^3(AzO^2)Az^2O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^6} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Dialuramide.}}{C^4H^5Az^3O^3}$$

M. Bæyer a également observé que la dialuramide absorbe directement les vapeurs d'acide cyanique, et produit un nouvel acide qui diffère de l'acide urique par une molécule d'eau qu'il contient en plus ; il donne à cet acide le nom d'acide pseudo-urique.

$$\underset{\text{Dialuramide.}}{C^4H^5Az^3O^3} + \underset{\text{Acide cyanique.}}{CAzHO} = \underset{\text{Acide pseudo-urique.}}{C^5H^6Az^4O^4}$$

Récemment, M. Mulder, dans le but de remonter d'un dérivé de l'acide urique à cet acide lui-même, a fait agir la cyanamide en solution aqueuse sur l'alloxantine ; il a obtenu un acide qui possède la composition de l'acide urique, mais qui en diffère par quelques-unes de ses propriétés ; ce chimiste lui a donné le nom d'acide iso-urique.

$$\underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^6Az^4O^8} + \underset{\text{Cyanamide.}}{CAz.AzH^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Acide iso-urique.}}{C^5H^4Az^4O^5}$$

Constitution des composés uriques. Selon M. Bæyer, les deux groupes de combinaisons que nous venons de passer en revue ont une constitution semblable, et ne diffèrent que par la nature des radicaux qui y entrent. Ils doivent être considérés comme des urées composées contenant des radicaux d'acides polyatomiques.

Deux cas peuvent se présenter : les radicaux qui se substituent à l'hydrogène de l'urée ne contiennent plus d'oxydryles acides, mais peuvent posséder des oxhydryles alcooliques ; dans ce cas, on désigne les urées composées par le nom d'*uréides ;* ou bien, ces radicaux renferment encore des OH acides, et l'on obtient alors des urées composées qui sont en même temps des acides : ce sont les acides *uramiques*, auxquels correspondent des amides, les *uramides* résultant du remplacement des groupes OH par des groupes AzH^2. Enfin, si les résidus se substituent dans une double molécule d'eau, les *biuréides* prennent naissance.

Le groupe parabanique est le plus simple des deux. Les radicaux qui y fonctionnent sont l'acétyle $C^2H^3O = \left(\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ -CO \end{matrix}\right)'$, le gly-

colyle $C^2H^2O = \left(\begin{matrix}-CH^2\\ |\\ -CO\end{matrix}\right)''$, l'oxalyle $C^2O^2 = \left(\begin{matrix}-CO\\ |\\ -CO\end{matrix}\right)''$, le glyoxyle $C^2HO = \left(\begin{matrix}=CH\\ |\\ -CO\end{matrix}\right)'''$, l'oxyglycolyle $C^2H^2O^2 = \left(\begin{matrix}-CH.OH\\ |\\ -CO\end{matrix}\right)''$.

L'acide parabanique est de l'oxalyl-urée :

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^2O^2)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^3H^2Az^2O^3$$

Acide parabanique

L'hydatoïne est de la glycolyl-urée :

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^2H^2O)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^3H^4Az^2O^2$$

Hydantoïne.

L'acide allanturique est l'oxyglycolylurée :

$$\left.\begin{matrix}CO''\\ (C^2H^2O^2)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = C^3H^4Az^2O^3$$

Acide allanturique.

L'allantoïne est un composé d'acide allanturique et d'urée; le glycoluryle est un composé d'hydantoïne et d'urée ; l'acide alliturique est un composé d'acide allanturique et d'hydantoïne ; l'acide leonturique est un composé d'acide allanturique et d'acide parabanique. Ces quatre corps résultent de l'addition de tous les éléments de leurs composants avec élimination de H^2O. Ils renferment quatre atomes d'azote et peuvent être envisagés comme des biuréides.

L'acide oxalurique est un acide uramique où fonctionne le radical monatomique $(C^2O^2 - OH)' = (CO - CO.OH)'$, et l'acide hydantoïque, un acide uramique où fonctionne le radical monatomique $(C^2H^2O - OH)' = (CH^2 - CO.OH)'$.

Quant à l'oxaluramide et au biuret, ce sont des uramides.

Voici réunies en un tableau les formules rationnelles de tous les composés du groupe parabanique.

URÉIDES.

$$\left.\begin{matrix}CO''\\ C^2H^3O\\ H^3\end{matrix}\right\}Az^2 = \begin{matrix}CH^3 & AzH^2\\ | & \\ CO - AzH & \end{matrix}\Big\rangle CO''$$

Acétylurée (et ses dérivés bromés).

$$\left.\begin{matrix}CO''\\ (C^2H^2O)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = \begin{matrix}CH^2 - AzH\\ |\\ CO - AzH\end{matrix}\Big\rangle CO''$$

Hydantoïne (glycolylurée).

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2H^2O^2)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 = \begin{matrix} CH(OH)-AzH \\ | \\ CO \text{———} AzH \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Acide allanturique (oxyglycolylurée).

$$\left.\begin{matrix} CO'' \\ (C^2O^2)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 = \begin{matrix} CO-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Acide parabanique (oxalylurée).

BIURÉIDES.

$$\left.\begin{matrix} (CO)''^2 \\ (CH.OH-C)^{IV} \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^4 = \begin{matrix} CH(OH)-AzH \\ | \\ C \text{———} AzH \\ \| \\ Az-CO''-AzH^2 \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Allantoïne.

$$\left.\begin{matrix} (CO)''^2 \\ (CH^2-C)^{IV} \\ H^4 \end{matrix}\right\} Az^4 = \begin{matrix} CH^2-AzH \\ | \\ C \text{———} AzH \\ \| \\ Az-CO''-AzH^2 \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Glycoluryle.

$$\left.\begin{matrix} (CO)''^2 \\ (C^2HO)''' \\ (C^2H^2O)'' \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^4 = \begin{matrix} CH^2-AzH \\ | \\ CO-Az \end{matrix} \Big\rangle CO'' \quad \begin{matrix} CH-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Acide alliturique.
(Biuréide glyoxyl-glycolique).

$$\left.\begin{matrix} (CO)''^2 \\ (C^2HO)''' \\ (C^2O^2)'' \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^4 = \begin{matrix} CO-AzH \\ | \\ CO-Az \end{matrix} \Big\rangle CO'' \quad \begin{matrix} CH-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Acide leucoturique.
(Biuréide glyoxyl-oxalique.)

ACIDES URAMIQUES.

$$\left.\begin{matrix} (CO)'' \\ (C^2H^2O-OH)' \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2 = \begin{matrix} CH^2 \text{——} AzH \\ | \\ CO.OH \quad AzH^2 \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Acide hydantoïque.

$$\left.\begin{matrix} (CO)'' \\ (C^2O^2-OH)' \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2 = \begin{matrix} CO \text{——} AzH \\ | \\ CO.OH \quad AzH^2 \end{matrix} \Big\rangle CO''$$

Acide oxalurique.

URAMIDES.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^2O^2-AzH^2)'\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2 = \begin{matrix}CO-AzH\\|\\CO\quad AzH^2\\|\\AzH^2\end{matrix}\Big\rangle CO''$$

Oxaluramide.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(CO-AzH^2)'\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2 = \begin{matrix}CO-AzH\\|\\AzH^2\quad AzH^2\end{matrix}\Big\rangle CO''$$

Biuret.

La constitution des corps du groupe de l'alloxane peut être exprimée par des formules semblables. Seulement au lieu des radicaux de l'acide glycolique, de l'acide oxalique et de l'acide glyoxylique, ces composés renferment des radicaux de l'acide malonique $C^3H^4O^4 = CO.OH - CH^2 - CO.OH$, de l'acide tartronique ou oxymalonique $C^3H^4O^5 = CO.OH - CH.OH - CO.OH$ et de l'acide mésoxalique $C^3H^2O^5 = CO.OH - CO - CO.OH$.

Entre l'acétyle et le glycolyle il y a le même rapport qu'entre le malonyle et le tartronyle.

$$(C^2H^3O)' = \begin{matrix}CH^3\\|\\-CO\end{matrix} \qquad (C^2H^2O)'' = \begin{matrix}-CH^2\\|\\-CO\end{matrix}$$

Acétyle. Glycolyle.

$$(C^3H^2O^2)'' = \begin{matrix}-CO\\|\\CH^2\\|\\-CO\end{matrix} \qquad (C^3HO^2)''' = \begin{matrix}-CO\\|\\-CH\\|\\-CO\end{matrix}$$

Malonyle. Tartronyle

Il y a aussi le même rapport entre le manolyle et le mésoxalyle qu'entre le glycolyle et l'oxalyle.

$$(C^2H^2O)'' = \begin{matrix}-CH^2\\|\\-CO\end{matrix} \qquad (C^2O^2)'' = \begin{matrix}-CO\\|\\-CO\end{matrix}$$

Glycolyle. Oxalyle.

$$(C^3H^2O^2)'' = \begin{matrix}-CO\\|\\CH^2\\|\\-CO\end{matrix} \qquad (C^3O^3)'' = \begin{matrix}-CO\\|\\CO\\|\\-CO\end{matrix}$$

Malonyle. Mésoxalyle.

Enfin l'oxymalonyle est au malonyle ce que l'oxyglycolyle est au glycolyle.

$$\underbrace{(C^2H^2O)'' = \begin{array}{l} -CH^2 \\ | \\ -CO \end{array}}_{\text{Glycolyle.}} \qquad \underbrace{(C^2H^2O^2)'' = \begin{array}{l} -CH(OH) \\ | \\ -CO \end{array}}_{\text{Oxyglycolyle.}}$$

$$\underbrace{(C^3H^2O^2)'' = \begin{array}{l} -CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ -CO \end{array}}_{\text{Malonyle.}} \qquad \underbrace{(C^3H^2O^3)'' = \begin{array}{l} -CO \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ -CO \end{array}}_{\text{Oxymalonyle.}}$$

Il en résulte que les composés du groupe de l'alloxane présentent entre eux les mêmes rapports que ceux du groupe de l'acide parabanique.

Nous réunissons en un tableau les formules rationnelles des principaux composés du groupe de l'alloxane, comme nous avons réuni celles des corps du groupe parabanique.

URÉIDES.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (CO)'' \\ (C^3H^2O^2)'' \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2 = \left.\begin{array}{l} CO - AzH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO - AzH \end{array}\right\rangle CO''}_{\substack{\text{Acide barbiturique.} \\ \text{(Malonylurée).}}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} (CO)'' \\ (C^3H^2O^3)'' \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2 = \left.\begin{array}{l} CO - AzH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO - AzH \end{array}\right\rangle CO''}_{\substack{\text{Acide dialurique.} \\ \text{(Oxymalonylurée).}}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (CO)'' \\ (C^3O^3)'' \\ H^2 \end{array}\right\} Az^2 = \left.\begin{array}{l} CO - AzH \\ | \\ CO \\ | \\ CO - AzH \end{array}\right\rangle CO''}_{\substack{\text{Alloxane.} \\ \text{(Mésoxalylurée).}}}$$

BIURÉIDES.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} (CO)''^2 \\ (C^3H^2O^2)'' \\ (C^3HO^2)''' \\ H^3 \end{array}\right\} Az^4 = \begin{array}{l} CO - AzH \\ | \qquad | \\ CH^2 \quad CO'' \quad CO \quad AzH \\ | \qquad | \qquad | \qquad | \\ CO - Az - CH \quad CO'' \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\qquad CO - AzH \end{array}}_{\substack{\text{Acide hydurilique.} \\ \text{(Biuréide malonyl-tartronylique).}}}$$

$$\left.\begin{matrix}(CO)''^2\\(C^5O^5)''\\(C^5HO^2)'''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^4 = \begin{matrix}CO-AzH\\|\quad\;\;|\\CO\quad CO''\\|\quad\;\;|\\CO-Az-CH\\|\\CO-AzH\end{matrix}\quad\begin{matrix}CO-AzH\\|\quad\;\;|\\CH\quad CO''\\|\quad\;\;|\\CO-AzH\end{matrix}$$

Alloxantine.
(Biuréide mésoxalyl-tartronylique.)

$$\left.\begin{matrix}(CO)''^2\\(C^5HO^2)'''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^4 = \begin{matrix}AzH^2\\|\\CO''\\|\\AzH-CH\\|\\CO-AzH\end{matrix}\quad\begin{matrix}CO-AzH\\|\\CH\\|\\CO-AzH\end{matrix}\Bigg\}CO''$$

Acide pseudo-urique.
(Biuréide tartronylique). (*)

ACIDE URAMIQUE.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^5O^5-OH)'\\H^5\end{matrix}\right\}Az^2 = \begin{matrix}CO\text{———}AzH^2\\|\quad\;\;|\\CO\quad CO''\\|\quad\;\;|\\CO.OH\quad AzH^2\end{matrix}$$

Acide alloxanique.

On ne connaît pas encore d'uramide appartenant au groupe de l'alloxane, mais on a préparé un dérivé ammoniacal de l'acide dialurique, qui en dérive par substitution du groupe amidogène AzH^2 à l'oxhydryle OH alcoolique de l'acide dialurique.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(C^5HO^2-AzH^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = \begin{matrix}CO\text{———}AzH\\|\\CH.AzH^2\\|\\CO\text{———}AzH\end{matrix}\Bigg\}CO''$$

Dialuramide.
(Uramile).

Pour compléter l'étude du groupe urique, il ne nous reste qu'à indiquer comment on se procure le corps qui sert à préparer tous ces composés, l'acide urique.

L'acide urique se retire d'ordinaire des excréments de serpents boas. A cet effet, on fait dissoudre ces excréments, préalablement pulvérisés, dans la potasse diluée, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. On filtre ensuite la liqueur

(*) On peut aussi considérer ce composé comme la mono-uréide de l'acide dialurique.

et l'on y dirige un courant d'anhydride carbonique qui détermine la formation d'un précipité blanc d'urate acide de potassium presque insoluble. On recueille ce précipité sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage précipitent le liquide filtré d'abord. L'urate acide ainsi obtenu est redissous dans la potasse et la liqueur versée dans de l'acide chlorhydrique bouillant employé en excès. Il se précipite de l'acide urique parfaitement blanc qu'il suffit de recueillir sur un filtre et de bien laver.

L'acide urique est un acide bibasique ; l'eau le dissout à peine ; l'acide sulfurique concentré le dissout, mais l'eau le précipite de cette solution.

Lorsqu'on traite l'acide urique par l'acide azotique, qu'on évapore au bain-marie, et qu'on ajoute de l'ammoniaque sur le résidu, il se forme de la murexide ou purpurate d'ammonium (sel ammoniacal de l'alloxantinamide) d'une belle couleur pourpre. Cette réaction est caractéristique pour l'acide urique.

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps une solution d'acide urique dans un excès de potasse, il se forme un acide cristallisable, l'acide uroxanique $C^5H^8Az^4O^6$ qui diffère de l'acide urique par deux molécules d'eau et un atome d'oxygène qu'il contient en plus.

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide uroxanique.}}{C^5H^8Az^4O^6}$$

Dosage de l'acide urique dans l'urine. — On verse dans un poids connu d'urine quelques gouttes d'acide chlorhydrique, si l'urine ne contient pas d'albumine; d'acide acétique on d'acide phosphorique, si elle en contient. On recueille après 24 heures le précipité sur un filtre taré d'avance; on lave un peu, on dessèche et l'on pèse. Suivant M. Heintz, l'insolubilité imparfaite de l'acide urique occasionne une perte de 0,09 pour 1000 de l'urine employée. Cette perte ne s'accroît pas par la présence de l'albumine ou d'autres principes du sang, et, dans tous les cas, elle se compense par la précipitation simultanée d'une certaine quantité de matière colorante. Toutefois, la présence des principes de la bile peut augmenter cette perte et la porter à 0,25 pour 1000. D'après les expériences de M. E. Salkowski, la perte pourrait s'élever dans certains cas à 50 p. c. de l'acide urique contenu dans l'urine. Ce chimiste propose de précipiter l'acide urique qui reste dessous, par du nitrate d'argent après sursaturation du liquide par l'ammoniaque.

L'urate d'argent, étant insoluble même en présence d'un léger excès d'ammoniaque, se précipite, et on n'a qu'à le décomposer à chaud par l'hydrogène sulfuré et précipiter la liqueur filtrée et évaporée par l'acide chlorhydrique pour obtenir de l'acide urique pur ; on ajoute ce dernier à celui que l'acide chlorhydrique avait précipité directement dans l'urine.

Synthèses des dérivés uriques. La constitution de l'acide urique n'est pas connue, quoiqu'on ait étudié si complétement ses dédoublements et qu'on soit arrivé à établir les formules rationnelles de la plupart de ses dérivés. Jusqu'ici on n'a même obtenu qu'un très-petit nombre de dérivés uriques par voie de synthèse, malgré la constitution plus simple de ces corps.

1° On a préparé synthétiquement l'éther de l'acide oxalurique par l'action du chlorure d'éthyloxalyle (t. II, p. 318) sur l'urée (Henry).

$$\begin{array}{l} CO.Cl \\ | \\ CO \\ | \\ OC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} AzH^2 \\ AzH^2 \end{array}\!\!>CO'' = \left.\begin{array}{l} H \\ Cl \end{array}\right\} + \begin{array}{l} CO - AzH \\ | \qquad\qquad \\ CO \qquad AzH^2 \\ | \\ OC^2H^5 \end{array}\!\!>CO''$$

Chlorure d'éthyloxalyle. — Urée. — Acide chlorhydrique. — Oxalurate d'éthyle.

2° D'autre part M. E. Grimaux a transformé l'acide oxalurique en acide parabanique, en chauffant le premier acide avec de l'oxychlorure de phosphore : ce corps agit ici comme déshydratant

$$\begin{array}{l} CO - AzH \\ | \qquad\qquad \\ CO.OH \quad AzH^2 \end{array}\!\!>CO'' = \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}O + \begin{array}{l} CO - AzH \\ | \qquad\qquad \\ CO - AzH \end{array}\!\!>CO''$$

Acide oxalurique. — Eau. — Acide parabanique.

3° MM. Jacobsen et Emmerling ont obtenu l'acide mycomélique synthétiquement, en combinant le cyanogène avec le gaz ammoniac et chauffant la combinaison pendant longtemps avec de l'eau à l'ébullition.

1° $$\underset{\text{Cyanogène.}}{2(CAz)^2} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} = \underset{\text{Hydrazulmine.}}{C^4Az^6H^6}$$

2° $$\underset{\text{Hydrazulmine.}}{C^4Az^6H^6} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} = \underset{\text{Ammoniaque.}}{2AzH^3} + \underset{\text{Acide mycomélique.}}{C^4H^4Az^4O^2}$$

GUANINE, SARCINE, XANTHINE,... etc.

GUANINE, SARCINE, XANTHINE.

A côté de l'acide urique se placent trois corps qui s'y rattachent, soit par leur composition, soit par leurs réactions. Ces corps sont la xanthine $C^5H^4Az^4O^2$, la sarcine $C^5H^4Az^4O$, et la guanine $C^5H^5Az^5O$.

Ces trois corps existent dans l'organisme et peuvent en être extraits par le procédé suivant, qui est dû à M. Scherer.

Pour préparer la xanthine et la sarcine on prend une quarantaine de kilogrammes de chair de cheval débarrassée de graisse, et, après l'avoir hachée, on la laisse macérer 24 heures avec de l'eau froide; puis on l'exprime, on la fait bouillir un moment avec une nouvelle quantité d'eau et on l'exprime une seconde fois. La liqueur faite à froid doit être coagulée par la chaleur et réunie à celle qui est faite à chaud. On verse ensuite de l'eau de baryte dans le liquide jusqu'à cessation de précipité; on porte le tout à l'ébullition; on filtre et l'on évapore à une douce chaleur.

Quand les liqueurs sont arrivées à un degré de concentration convenable, on les abandonne pendant quelques jours dans un lieu frais, on sépare ensuite les cristaux de créatine qui se déposent et l'on concentre les eaux mères. Par un repos de quelques jours elles laissent déposer de nouveaux cristaux de créatine ainsi qu'une poussière blanche composée de xanthine et de sarcine. Cette poussière peut être facilement séparée par lévigation des cristaux de créatine, qui sont beaucoup plus lourds.

La poussière blanche séparée des cristaux de créatine doit être dissoute dans l'eau, sa solution réunie aux eaux mères de la créatine, et la liqueur totale additionnée d'acétate de cuivre, puis réduite à un faible volume par l'ébullition. Il se forme un abondant précipité, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores. Puis on dissout ce précipité dans de l'acide chlorhydrique étendu, on fait passer dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le cuivre, on le porte à l'ébullition et on le filtre bouillant.

Concentrée, la liqueur laisse déposer des croûtes cristallines que l'on sépare au fur et à mesure. Quand la concentration est

assez avancée, la liqueur se prend, par le refroidissement, en une bouillie épaisse remplie d'aiguilles.

Ces aiguilles, purifiées par plusieurs cristallisations dans l'acide chlorhydrique et décolorées par le noir animal, constituent du chlorhydrate de sarcine; décomposées par l'ammoniaque, elles donnent de la sarcine $C^5H^4Az^4O$.

Quant aux croûtes cristallines, on les purifie de la même manière : elles constituent du chlorhydrate de xanthine, lequel, par l'ammoniaque, donne de la xanthine $C^5H^4Az^4O^2$.

Pour obtenir la guanine, on soumet le pancréas au traitement qui vient d'être décrit : il se dépose également des croûtes cristallines de chlorhydrate de xanthine, ainsi que des cristaux prismatiques, mais ces derniers, au lieu d'être constitués par le chlorhydrate de sarcine, le sont par du chlorhydrate de guanine dont on sépare par l'ammoniaque la guanine pure $C^5H^5Az^5O$.

On peut aussi extraire la guanine du guano. A cet effet, on fait bouillir cette substance avec de la chaux et de l'eau jusqu'à ce que le liquide ne présente plus qu'une légère teinte verdâtre, on filtre et l'on ajoute à la liqueur une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour la neutraliser; il se produit un précipité qui est formé de guanine et d'acide urique à peu près par parties égales. Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique bouillant, lui abandonne la guanine, que l'on sépare de son chlorhydrate au moyen de l'ammoniaque.

La xanthine et le sarcine diffèrent de l'acide urique par de l'oxygène qu'elles contiennent en moins, la première par un atome la dernière par deux atomes. Aussi les a-t-on obtenus dans l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide urique.

1	$C^5H^4Az^4O^3$	+	H^2	=	H^2O	+	$C^5H^4Az^4O^2$
	Acide urique.		Hydrogène.		Eau.		Xanthine.
2	$C^5H^4Az^4O^2$	+	H^2	=	H^2O	+	$C^5H^4Az^4O$
	Xanthine.		Hydrogène.		Eau.		Sarcine.

La sarcine (Synonyme d'*Hypoxanthine*) $C^5H^4Az^4O$ est extrêmement peu soluble dans l'eau froide; elle se dissout mieux dans l'eau bouillante. Elle constitue une poudre d'un blanc pur.

La solution d'hypoxanthine donne un précipité vert floconneux, lorsqu'on la chauffe avec de l'acétate de cuivre. Elle est également précipitée par le nitrate d'argent. Le précipité est soluble dans

l'acide azotique bouillant d'où il se dépose, par le refroidissement, en cristaux microscopiques.

La sarcine se dissout dans les acides minéraux et dans l'ammoniaque. Lorsqu'on la traite par l'acide azotique, qu'on évapore et qu'on verse l'ammoniaque sur le résidu, celui-ci reste blanc ou devient à peine jaunâtre; le produit de l'action de l'acide azotique sur la sarcine fournit de la xanthine sous l'influence des agents réducteurs. L'acide azotique agit donc en même temps sur la sarcine comme agent oxydant et comme agent de substitution.

La xanthine $C^5H^4Az^4O^2$ est aussi fort peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout avec facilité dans les alcalis caustiques et dans l'ammoniaque. Cette solution ammoniacale est précipitée à chaud par l'acétate de cuivre.

L'anhydride carbonique sépare la xanthine de sa solution dans la potasse; évaporée avec de l'acide azotique, elle laisse un produit nitré d'une couleur jaune, qui se colore en violet par le contact de la soude. Ce produit nitré régénère la xanthine, lorsqu'on le soumet à des actions réductrices.

L'hydrogène naissant développé par l'amalgame de sodium et l'eau change la xanthine en sarcine.

La xanthine est une base assez faible.

La guanine $C^5H^5Az^5O$ forme une poudre jaune insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se combine avec les acides énergiques pour former des sels, mais ceux-ci sont peu stables. L'eau les décompose, et lorsque l'acide est volatil, la chaleur suffit pour détruire la combinaison; les alcalis dissolvent la guanine mieux encore que les acides.

La guanine est à la xanthine ce que les acides amidés sont aux acides dont ils dérivent. Les équations suivantes montrent ces relations :

$$\underset{\text{Xanthine.}}{C^5H^4Az^4O^2} - HO + AzH^2 = \underset{\text{Guanine.}}{C^5H^5Az^5O}$$

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} - HO + AzH^2 = \underset{\text{Acide lactamidique. (alanine).}}{C^3H^7AzO^2}$$

Traitée par l'acide azoteux, elle se transforme en xanthine, seulement, comme on est obligé, pour faire agir l'acide azoteux sur la guanine, de dissoudre celle-ci dans l'acide azotique, on obtient, au lieu de xanthine, un dérivé nitré qui donne de la xanthine, sous l'influence des agents de réduction. En ne tenant pas comp

produit nitré intermédiaire, la transformation de la guanine en xanthine est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Guanine.}}{C^5H^5Az^5O} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Xanthine.}}{C^5H^4Az^4O^2} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Lorsqu'on traite la guanine par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, on obtient de l'acide parabanique, une base nouvelle, *la guanidine* CH^5Az^3 et un peu de xanthine. Cette réaction rattache la guanine au groupe urique auquel l'acide parabanique appartient.

La guanidine est une base puissante. Elle attire l'eau et l'anhydride carbonique de l'air pour donner naissance à un carbonate :

$$(CH^5Az^3)^2,H^2O,CO^2.$$

Les sels de guanidine sont généralement bien cristallisés.

La guanidine peut être considérée comme une triple molécule d'ammoniaque où H^4 seraient remplacés par C tétratomique, comme l'indique la formule $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3 = \begin{matrix}AzH^2\\|\\C^{IV}=AzH\\|\\AzH^2\end{matrix}$

Nous avons vu que M. Hofmann a obtenu la guanidine en faisant agir l'ammoniaque sur l'ortho-carbonate d'éthyle (t. II, p. 218).

$$\underset{\text{Ortho-carbonate d'éthyle.}}{C^{IV}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3\left[Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right]} = \underset{\text{Alcool.}}{4\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right]} + \underset{\text{Guanidine.}}{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right.}$$

Le même corps se forme lorsqu'on chauffe la cyanamide avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

$$\underset{\text{Cyanamide.}}{\begin{matrix}C\equiv Az\\|\\AzH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{AzH^4,HCl} = \underset{\text{Chlorhydrate de guanidine.}}{\begin{matrix}AzH^2,HCl\\|\\C=AzH\\|\\AzH^2\end{matrix}}$$

Enfin, la guanidine prend encore naissance lorsqu'on chauffe le *biuret* dans un courant de gaz chlorhydrique.

$$\begin{array}{l} AzH^2 \\ | \\ CO \\ CO > AzH \\ | \\ AzH^2 \end{array} + HCl = CO^2 + \begin{array}{l} AzH^2,HCl \\ | \\ C^{IV} = AzH \\ | \\ AzH^2 \end{array}$$

Biuret. Acide chlorhydrique. Anhydride carbonique. Chlorhydrate de guanidine.

A côté de la guanine vient se placer une base, $C^7H^8Az^4O^3$, qui existe en petite quantité dans l'extrait de viande, et à laquelle on a donné le nom de *carnine*. Elle forme des petits cristaux incolores, très peu solubles dans l'eau froide, mais qui se dissolvent aisément dans l'eau bouillante. Le brome ou l'acide nitrique la convertit en sarcine.

CRÉATINE, CRÉATININE.

Nous avons déjà dit que l'on peut extraire de la chair musculaire une substance cristallisée qui a reçu le nom de créatine. Cette substance répond à la formule $C^4H^9Az^3O^2 + H^2O$.

La créatine est incolore, nacrée, sans saveur et sans action sur les papiers réactifs. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; l'alcool la dissout moins que l'eau, et l'éther ne la dissout pas.

En présence des acides énergiques, la créatine perd de l'eau et se transforme en créatinine.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Créatinine.}}{C^4H^7Az^3O}$$

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en urée et sarcosine (méthyl-glycocolle) en s'assimilant les éléments de l'eau.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2}$$

Sous l'influence des oxydants, la créatine donne de la méthylguanidine $\left.\begin{array}{l} C^{IV} \\ CH^3 \\ H^4 \end{array}\right\} Az^3$, qui peut être considérée comme de la méthyl-

Soumise à l'action de l'acide azoteux, la créatine se convertit, suivant M. Dessaignes, en une substance qui a la composition $C^4H^4Az^2O^3$, et qui parait être de l'acide méthyl-parabanique

produit nitré intermédiaire, la transformation de la guanine en xanthine est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Guanine.}}{C^5H^5Az^5O} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Xanthine.}}{C^5H^4Az^4O^2} + \underset{\text{Azote.}}{Az^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Lorsqu'on traite la guanine par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium, on obtient de l'acide parabanique, une base nouvelle, *la guanidine* CH^5Az^3 et un peu de xanthine. Cette réaction rattache la guanine au groupe urique auquel l'acide parabanique appartient.

La guanidine est une base puissante. Elle attire l'eau et l'anhydride carbonique de l'air pour donner naissance à un carbonate :

$$(CH^5Az^3)^2,H^2O,CO^2.$$

Les sels de guanidine sont généralement bien cristallisés.

La guanidine peut être considérée comme une triple molécule d'ammoniaque où H^4 seraient remplacés par C tétratomique.

comme l'indique la formule $\left.\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3 = \begin{matrix}AzH^2\\|\\C^{IV}=AzH\\|\\AzH^2\end{matrix}$

Nous avons vu que M. Hofmann a obtenu la guanidine en faisant agir l'ammoniaque sur l'ortho-carbonate d'éthyle (t. II, p. 218).

$$\underset{\text{Ortho-carbonate d'éthyle.}}{C^{IV}\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{3\left[Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.\right]} = \underset{\text{Alcool.}}{4\left[\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O\right]} + \underset{\text{Guanidine.}}{Az^3\left\{\begin{matrix}C^{IV}\\H^5\end{matrix}\right.}$$

Le même corps se forme lorsqu'on chauffe la cyanamide avec du chlorhydrate d'ammoniaque.

$$\underset{\text{Cyanamide.}}{\begin{matrix}C\equiv Az\\|\\AzH^2\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorhydrate d'ammoniaque.}}{AzH^4,HCl} = \underset{\text{Chlorhydrate de guanidine.}}{\begin{matrix}AzH^2,HCl\\|\\C=AzH\\|\\AzH^2\end{matrix}}$$

Enfin, la guanidine prend encore naissance lorsqu'on chauffe le biuret dans un courant de gaz chlorhydrique.

$$\begin{array}{l} AzH^2 \\ | \\ CO \\ CO \\ | \\ AzH^2 \end{array} > AzH + HCl = CO^2 + \begin{array}{l} AzH^2,HCl \\ | \\ C^{IV} = AzH \\ | \\ AzH^2 \end{array}$$

Biuret. Acide chlorhydrique. Anhydride carbonique. Chlorhydrate de guanidine.

A côté de la guanine vient se placer une base, $C^7H^8Az^4O^3$, qui existe en petite quantité dans l'extrait de viande, et à laquelle on a donné le nom de *carnine*. Elle forme des petits cristaux incolores, très peu solubles dans l'eau froide, mais qui se dissolvent aisément dans l'eau bouillante. Le brome ou l'acide nitrique la convertit en sarcine.

CRÉATINE, CRÉATININE.

Nous avons déjà dit que l'on peut extraire de la chair musculaire une substance cristallisée qui a reçu le nom de créatine. Cette substance répond à la formule $C^4H^9Az^3O^2 + H^2O$.

La créatine est incolore, nacrée, sans saveur et sans action sur les papiers réactifs. Elle est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; l'alcool la dissout moins que l'eau, et l'éther ne la dissout pas.

En présence des acides énergiques, la créatine perd de l'eau et se transforme en créatinine.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Créatinine.}}{C^4H^7Az^3O}$$

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau de baryte, elle se dédouble en urée et sarcosine (méthyl-glycocolle) en s'assimilant les éléments de l'eau.

$$\underset{\text{Créatine.}}{C^4H^9Az^3O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Sarcosine.}}{C^3H^7AzO^2}$$

Sous l'influence des oxydants, la créatine donne de la méthylurame $C^2H^7Az^3$, qui peut être considérée comme de la méthylguanidine $\left.\begin{array}{l} C^{IV} \\ CH^3 \\ H^4 \end{array}\right\} Az^3$.

Soumise à l'action de l'acide azoteux, la créatine se convertit, suivant M. Dessaignes, en une substance qui a la composition $C^4H^4Az^2O^3$, et qui paraît être de l'acide méthyl-parabanique

SUBSTANCES ALBUMINOÏDES.

Ces substances se rencontrent en abondance dans les liquides et dans les tissus des animaux, ainsi que dans certains organes des végétaux ; elles sont toutes incristallisables, renferment du soufre au nombre de leurs éléments et se décomposent lorsqu'on cherche à les distiller, en dégageant entre autres produits du sulfure d'ammonium.

L'acide chlorhydrique fumant dissout les substances albuminoïdes ; à l'air la solution prend une teinte bleue ; à l'abri de l'air, elle reste jaune.

Sous l'influence d'une liqueur très-acide que l'on obtient en dissolvant le mercure dans son poids d'acide azotique, les matières albuminoïdes se colorent en rouge intense ; cette réaction accuse jusqu'à 0,00001 d'albumine dans l'eau.

La potasse dissout toutes les matières albuminoïdes. Lorsqu'on fait bouillir cette solution on obtient une liqueur d'où les acides dégagent de l'acide sulfhydrique et précipitent une substance connue sous le nom de protéine.

Toutes les matières albuminoïdes fournissent les mêmes produits lorsqu'on les oxyde. Ces produits appartiennent, soit à la série aromatique, soit à la série des acides gras. Ainsi, l'on obtient de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, les aldéhydes acétique, propylique, valérique ; les acides acétique, propionique, butyrique, valérique ; on obtient en outre un produit, la tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$, qui paraît être l'acide oxyphényl-lactamidique $C^2H^{4\prime\prime}\left\{\begin{matrix} AzH(C^6H^4.OH) \\ CO^2H \end{matrix}\right.$

Abandonnées au contact de l'air, les matières albuminoïdes se décomposent et se transforment en des substances nouvelles mal définies ; l'extrême altérabilité des matières albuminoïdes est même un caractère qui les distingue nettement des autres principes organiques. Certaines substances de ce groupe, en voie de décomposition, déterminent l'hydratation des corps en présence desquels elles sont. La diastase que l'on extrait de l'orge germée jouit à un haut degré de cette propriété. Longtemps on a appelé les substances qui sont dans ces conditions, des ferments ; mais M. Pasteur ayant victorieusement démontré que les fermentations vraies sont dues au

développement d'êtres organisés auxquels il convient d'appliquer le nom de ferments, ce nom ne saurait plus convenir aux corps dont nous venons de parler.

Il existe trois matières albuminoïdes bien caractérisées, l'albumine, la fibrine et la caséine : les autres sont peu connues et ne sont peut-être que des mélanges.

L'albumine se trouve dans le blanc d'œuf, dans le sérum du sang et dans d'autres liquides de l'économie. Ces albumines possèdent des propriétés très-rapprochées, mais elles ne sont pas identiques, L'albumine de l'œuf se distingue par plusieurs caractères de l'albumine du sérum ou sérine.

La solution de l'albumine se coagule par la chaleur, l'albumine passe alors à un état insoluble. Une semblable coagulation se produit lorsqu'on fait agir les acides sur l'albumine; l'acide acétique et les acides phosphorique ordinaire et pyro-phosphorique font cependant exception, non-seulement ils ne coagulent pas l'albumine, mais ils redissolvent l'albumine coagulée.

La fibrine existe dans le sang des animaux d'où elle se dépose spontanément à l'état coagulé lorsque le sang est hors des vaisseaux; on l'obtient en soumettant le sang au battage; elle se dépose alors en petits filaments blancs. La fibrine, au point de vue chimique, a tous les caractères de l'albumine insoluble ; elle en diffère par sa forme fibrillaire et par sa propriété de décomposer l'eau oxygénée. La fibrine fait partie de la graine des céréales, etc. Mélangée avec une autre substance, la glutine, elle constitue le gluten ou partie azotée de ces graines.

La caséine est la partie azotée principale du lait des animaux ; on la rencontre encore dans la graine des légumineuses où elle a reçu le nom de *légumine*. C'est un corps soluble dans l'eau, que la chaleur ne coagule pas, mais que tous les acides coagulent, même l'acide acétique qui n'a pas d'action sur l'albumine. Toutefois, un excès de cet acide redissout le coagulum.

Au point de vue de la composition élémentaire, les diverses substances dont nous parlons paraissent identiques ; elles contiennent de 52 à 54 p. 100 de carbone, de 6,8 à 7,2 p. 100 d'hydrogène, de 15,8 à 16,8 p. 100 d'azote et des proportions variables (ne dépassant pas 1,8 p. 100) de soufre ; les petites différences que donnent les analyses peuvent tenir à des impuretés, car ces substances incristallisables sont impossibles à purifier complétement. Elles lais-

SUBSTANCES ALBUMINOÏDES.

Ces substances se rencontrent en abondance dans les liquides et dans les tissus des animaux, ainsi que dans certains organes des végétaux ; elles sont toutes incristallisables, renferment du soufre au nombre de leurs éléments et se décomposent lorsqu'on cherche à les distiller, en dégageant entre autres produits du sulfure d'ammonium.

L'acide chlorhydrique fumant dissout les substances albuminoïdes ; à l'air la solution prend une teinte bleue ; à l'abri de l'air, elle reste jaune.

Sous l'influence d'une liqueur très-acide que l'on obtient en dissolvant le mercure dans son poids d'acide azotique, les matières albuminoïdes se colorent en rouge intense ; cette réaction accuse jusqu'à 0,00001 d'albumine dans l'eau.

La potasse dissout toutes les matières albuminoïdes. Lorsqu'on fait bouillir cette solution on obtient une liqueur d'où les acides dégagent de l'acide sulfhydrique et précipitent une substance connue sous le nom de protéine.

Toutes les matières albuminoïdes fournissent les mêmes produits lorsqu'on les oxyde. Ces produits appartiennent, soit à la série aromatique, soit à la série des acides gras. Ainsi, l'on obtient de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, les aldéhydes acétique, propylique, valérique ; les acides acétique, propionique, butyrique, valérique ; on obtient en outre un produit, la tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$, qui paraît être l'acide oxyphényl-lactamidique $C^2H^{4''}\left\{\begin{array}{l}AzH(C^6H^4.OH)\\CO^2H\end{array}\right.$

Abandonnées au contact de l'air, les matières albuminoïdes se décomposent et se transforment en des substances nouvelles mal définies ; l'extrême altérabilité des matières albuminoïdes est même un caractère qui les distingue nettement des autres principes organiques. Certaines substances de ce groupe, en voie de décomposition, déterminent l'hydratation des corps en présence desquels elles sont. La diastase que l'on extrait de l'orge germée jouit à un haut degré de cette propriété. Longtemps on a appelé les substances qui sont dans ces conditions, des ferments ; mais M. Pasteur ayant victorieusement démontré que les fermentations vraies sont dues au

chondrine. Ce sont ces deux substances que nous désignons sous le nom de substances gélatineuses.

Les substances gélatineuses sont moins riches en carbone que les matières albuminoïdes ; elles en referment 49 à 50 p. 100, 6,5 à 7 p. 100 d'hydrogène, et 14,5 à 17,5 p. 100 d'azote.

Gélatine. Nous venons de dire que la gélatine résulte de l'action de l'eau sur la matière organique des os (osséine), etc. Elle présente la même composition que l'osséine ; la gélatine est connue dans le commerce sous le nom de colle-forte.

La colle-forte du commerce ne constitue cependant pas la gélatine pure. Pour la purifier on la laisse se prendre dans l'eau froide en une gelée que l'on divise mécaniquement ; on lave celle-ci à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorent plus, puis on la fait fondre dans l'eau à une douce chaleur ; on filtre la solution pour séparer les parties insolubles, et l'on précipite la gélatine du liquide filtré, à l'aide de l'alcool.

La gélatine se gonfle dans l'eau froide sans se dissoudre ; elle se dissout dans l'eau chaude, et se prend en gelée par le refroidissement. Elle se modifie et perd cette dernière propriété lorsqu'on la soumet à une ébullition prolongée.

La gélatine humide abandonnée à l'air se putréfie aisément et développe beaucoup d'ammoniaque.

Lorsqu'on maintient pendant quelque temps la gélatine en ébullition avec de la potasse, il se produit de la leucine, du glycocolle et d'autres corps indéterminés. Le glycocolle se produit encore par l'action de l'acide sulfurique concentré et froid sur la gélatine, c'est pour cette raison que le glycocolle a reçu le nom impropre de sucre de gélatine.

La gélatine donne, à la distillation sèche, différents alcaloïdes (picoline, lutidine, pyridine, méthylamine, etc.), des huiles neutres indéterminées, ainsi que du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque.

L'acide azotique convertit la gélatine en plusieurs produits parmi lesquels paraît se trouver l'acide saccharique.

Le tannin donne avec la gélatine un précipité insoluble ; des combinaisons analogues se produisent lorsqu'on fait agir le tannin sur les diverses substances qui fournissent la gélatine, et ces combinaisons sont imputrescibles. C'est sur cette propriété qu'est fondé la fabrication du cuir (tannage des peaux).

Sous l'influence d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, c'est-à-dire des agents oxydants, la gélatine fournit les mêmes produits que les matières albuminoïdes.

La gélatine n'est pas précipitée, en général, par les sels métalliques; l'alun la précipite néanmoins, mais seulement en présence des alcalis.

Gerhardt avait avancé qu'il se forme de la glucose lorsqu'on fait bouillir la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu; mais ce fait a été contrôlé. Il existe cependant un composé se rapprochant de la gélatine qui fournit de la glucose sous l'influence des agents d'hydratation, c'est la chondrine: la chitine, qui forme les élytres des insectes, la carapace de certains crustacés, donne également de la glucose lorsqu'on la délaye dans l'acide sulfurique froid et qu'on verse le liquide goutte à goutte dans de l'eau bouillante, mais elle contient beaucoup moins d'azote que la gélatine.

Chondrine. Nous avons déjà dit que l'on retire cette substance des cartilages par l'ébullition avec l'eau; la cornée en fournit aussi.

La chondrine se gonfle comme la gélatine dans l'eau froide, se dissout comme elle dans l'eau bouillante et comme elle se prend en gelée par le refroidissement.

Elle se différencie surtout de la gélatine en ce qu'elle est précipitée par la plupart des sels métalliques.

A l'analyse, la chondrine donne des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux que l'on trouve en analysant la gélatine; il y a pourtant une différence dans la quantité d'azote, la gélatine renfermant 17,5 et la chondrine seulement 14 p. 100 de cet élément.

L'action des alcalis sur la chondrine fournit très-peu de leucine et celle de l'acide sulfurique donne de la leucine sans glycocolle.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle donne un sucre difficilement fermentescible.

A côté de la gélatine et de la chondrine se placent certaines substances semblables qui paraissent s'en distinguer par quelques propriétés. Telle est la matière que l'on obtient en traitant le tissu élastique par l'eau dans la marmite de Papin, telle est encore la limacine que M. Braconnot a préparée en faisant bouillir les limaces dans de l'eau pure. Toutes ces matières sont encore mal connues.

ACTION DES RÉACTIFS

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Les principaux réactifs dont on se sert en chimie organique sont : l'oxygène ou les oxydants ; le chlore, le brome, l'iode ; les acides hypochloreux et hypobromeux ; les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique ; l'acide sulfurique ; l'acide azotique ; les chlorure, bromure et iodure de phosphore ; les agents de réduction, en tête desquels il faut placer l'hydrogène naissant ; les bisulfites alcalins ; l'ammoniaque ; l'acide azoteux ; les agents de déshydratation ; le sulfure de phosphore ; l'eau ; les alcalis caustiques, etc.

Agents d'oxydation. Tous les corps qui peuvent donner lieu à un dégagement d'oxygène agissent comme agents d'oxydation. L'oxygène naissant agit en effet très-souvent là où l'oxygène libre est sans action.

L'oxygène peut agir de quatre manières différentes sur les substances organiques.

1° Il enlève de l'hydrogène à ces substances.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

2° Il se substitue à l'hydrogène.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

3° Il s'ajoute à la substance.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

4° Il simplifie la molécule organique en lui enlevant soit du carbone, soit à la fois du carbone et de l'hydrogène : dans ce cas, tantôt il s'ajoute à la molécule simplifiée, tantôt il ne s'y ajoute pas, tantôt même le carbone éliminé entraîne avec lui une portion de l'oxygène de la substance. C'est ainsi que lorsqu'on traite l'alloxane par les oxydants, un atome de carbone et un atome d'oxygène s'en vont en laissant de l'acide parabanique.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

Lorsqu'on fait agir les oxydants sur l'acide oléique, on obtient deux séries d'acides, les uns homologues de l'acide formique, les autres homologues de l'acide oxalique ; l'acide oléique perd dans ce cas de l'hydrogène et du carbone.

Parmi les produits qui se forment, les uns résultent de la fixation de l'oxygène sur les molécules simplifiées, ce sont les homologues de l'acide oxalique. Les autres sont le résultat direct de la simplification de la molécule de l'acide oléique, sans qu'il y ait fixation ultérieure d'oxygène.

Chlore et brome. Le chlore et le brome agissent de la même manière sur les substances organiques, seulement l'action du chlore est plus puissante que celle du brome.

Les réactions auxquelles ces corps donnent naissance sont de trois ordres :

1° Ils se substituent à l'hydrogène.

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^2} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Benzine chlorée.}}{C^6H^5Cl}$$

La substitution est souvent facilitée par addition d'un peu d'iode; dans ce cas, il se forme du trichlorure d'iode, qui agit plus énergiquement sur la matière organique ; il perd deux atomes de chlore et passe à l'état de protochlorure, que le chlore affluant sans cesse convertit de nouveau en trichlorure.

Dans la série aromatique, la substitution se fait dans ces conditions dans le noyau de l'hydrocarbure, tandis qu'en absence d'iode et à chaud la substitution a lieu dans les chaînes latérales.

2° Ils s'ajoutent purement et simplement aux molécules qui ne sont pas saturées.

$$\underset{\text{Acide fumarique.}}{C^4H^4O^4} + \underset{\text{Brome.}}{Br^2} = \underset{\text{Acide bibromo-succinique.}}{C^4H^4Br^2O^4}$$

3° En présence de l'eau ils s'emparent de l'hydrogène de ce liquide et mettent en liberté de l'oxygène, de manière à agir comme des oxydants; ils peuvent même avoir une semblable action sans que l'eau intervienne. Une portion de la substance organique se détruit alors et cède son oxygène à l'autre portion ; dans ce cas, du charbon se dépose. MM. Friedel et Machuca ont observé un fait de cet ordre ; en chauffant du brome avec de l'acide butyrique, ils ont obtenu de l'acide succinique : ce qui résulte d'une action oxydante.

ACTION DES RÉACTIFS

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Les principaux réactifs dont on se sert en chimie organique sont : l'oxygène ou les oxydants ; le chlore, le brome, l'iode ; les acides hypochloreux et hypobromeux ; les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique ; l'acide sulfurique ; l'acide azotique ; les chlorure, bromure et iodure de phosphore ; les agents de réduction, en tête desquels il faut placer l'hydrogène naissant ; les bisulfites alcalins ; l'ammoniaque ; l'acide azoteux ; les agents de déshydratation ; le sulfure de phosphore ; l'eau ; les alcalis caustiques, etc.

Agents d'oxydation. Tous les corps qui peuvent donner lieu à un dégagement d'oxygène agissent comme agents d'oxydation. L'oxygène naissant agit en effet très-souvent là où l'oxygène libre est sans action.

L'oxygène peut agir de quatre manières différentes sur les substances organiques.

1° Il enlève de l'hydrogène à ces substances.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

2° Il se substitue à l'hydrogène.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

3° Il s'ajoute à la substance.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

4° Il simplifie la molécule organique en lui enlevant soit du carbone, soit à la fois du carbone et de l'hydrogène : dans ce cas, tantôt il s'ajoute à la molécule simplifiée, tantôt il ne s'y ajoute pas, tantôt même le carbone éliminé entraîne avec lui une portion de l'oxygène de la substance. C'est ainsi que lorsqu'on traite l'alloxane par les oxydants, un atome de carbone et un atome d'oxygène s'en vont en laissant de l'acide parabanique.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{O} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Acide parabanique.}}{C^3H^2Az^2O^3}$$

doubles décompositions là où ses congénères en donnent. En effet, l'acide iodhydrique agit sur un grand nombre de corps iodés en mettant de l'iode en liberté et en produisant une substitution inverse.

$$\underset{\text{Acide iodacétique.}}{C^2H^3IO^2} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}}$$

Il ne peut donc se produire de composés iodés, par double décomposition, que si ceux-ci se forment à une température inférieure à celle où l'acide iodhydrique les détruirait.

Dans les conditions où les congénères de l'acide iodhydrique pourraient donner lieu à de doubles décompositions et où l'acide iodhydrique ne le peut pas, ce dernier agit comme corps réducteur. C'est ce qui arrive avec les alcools polyatomiques et les acides dont l'atomicité est supérieure à la basicité.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2HI} = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^6O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Iode.}}{I^2}$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{11HI} = \underset{\text{Iodure d'héxyle.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{Eau.}}{6H^2O} + \underset{\text{Iode.}}{5I^2}$$

Il est à remarquer que l'acide iodhydrique n'agit comme agent réducteur que sur les acides dont la basicité est inférieure à l'atomicité et qu'il est sans action sur les acides dont la basicité égale l'atomicité, comme l'acide oxalique par exemple.

Ce fait dépend de ce que cet acide agit sur l'oxhydryle alcoolique et n'agit pas sur l'oxhydryle acide.

Les acides de la série aromatique dont l'atomicité est supérieure à la basicité, mais dont l'oxhydryle non acide est un oxhydryle phénique et non alcoolique, ne sont point réduits par l'acide iodhydrique, ainsi que M. Lautemann s'en est assuré avec l'acide salicylique et que je m'en suis assuré moi-même avec l'acide thymotique.

Les acides aromatiques, au contraire, qui renferment de l'oxydryle alcoolique sont réduits comme les acides gras correspondants. Ainsi M. Louguinine et moi, nous avons vu que l'acide formo-benzoylique $C^8H^8O^3$ se transforme, sous l'influence de l'acide iodhydrique, en acide alpha-toluique $C^8H^8O^2$.

L'action que l'acide iodhydrique exerce sur les composés organiques iodés est cause que l'iode ne peut donner lieu à des phéno-

mènes de substitution. De tels phénomènes entraîneraient la production d'une quantité d'acide iodhydrique équivalente à la quantité d'iode substitué, et dès lors le produit de substitution se détruirait à mesure qu'il prendrait naissance.

Lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur les alcools polyatomiques condensés, il les réduit et les décompose en leurs divers générateurs.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\C^2H^{4''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^3 + 4\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right) = 3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^{4''}\\I^2\end{matrix}\right\}\right)$$

Alcool diéthylénique. — Acide iodhydrique. — Eau. — Iodure d'éthylène.

A une température voisine de celle où l'acide iodhydrique commence à se dissocier en iode et hydrogène libres, cet acide exerce une action réductrice très-énergique, qui a été étudiée et généralisée par M. Berthelot. Ce savant a montré qu'en chauffant un composé organique quelconque, hydrocarbures non saturés, alcools, acides, phénols, corps azotés, etc., à 275°, avec un grand excès d'une solution d'acide iodhydrique saturée à 0°, on réduit tous ces corps à l'état d'hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2}.

$$C^3H^6O^2 + 6HI = 3I^2 + 2H^2O + C^3H^8$$

Acide propionique. — Acide iodhydrique. — Iode. — Eau. — Propane.

$$C^6H^3.AzH^2 + 11HI = 5I^2 + AzH^4I + C^6H^{14}$$

Phénylamine. — Acide iodhydrique. — Iode. — Iodure d'ammonium. — Hexane.

Acide sulfurique. L'acide sulfurique peut être employé dilué, concentré ou anhydre. Dilué, il sert à fixer de l'eau sur les substances organiques : sous son influence, la saccharose se transforme en glucose et les amides en sels ammoniacaux.

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6$$

Saccharose (sucre de canne). — Eau. — Glucose.

$$2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}Az\right) + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\H^2\end{matrix}\right\}O^2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)$$

Acétamide. — Eau. — Acide sulfurique. — Acide acétique.

$$+ \left.\begin{matrix}SO^{2''}\\(AzH^4)^2\end{matrix}\right\}O^2$$

Sulfate ammonique.

Concentré, il peut se combiner directement avec certains hydrocarbures, avec les éthers des alcools polyatomiques, avec les ammoniaques composées, etc.

les décompositions là où ses congénères en donnent. En effet, de iodhydrique agit sur un grand nombre de corps iodés en tant de l'iode en liberté et en produisant une substitution in-e.

$$\underset{\text{Acide iodacétique.}}{C^2H^3IO^2} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Iode.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}}$$

l ne peut donc se produire de composés iodés, par double dé-nposition, que si ceux-ci se forment à une température infé-ure à celle où l'acide iodhydrique les détruirait.

Dans les conditions où les congénères de l'acide iodhydrique urraient donner lieu à de doubles décompositions et où l'acide dhydrique ne le peut pas, ce dernier agit comme corps réducteur. est ce qui arrive avec les alcools polyatomiques et les acides dont tomicité est supérieure à la basicité.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2HI} = \underset{\text{Acide propionique.}}{C^3H^6O^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Iode.}}{I^2}$$

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{11HI} = \underset{\text{Iodure d'hèxyle.}}{C^6H^{13}I} + \underset{\text{Eau.}}{6H^2O} + \underset{\text{Iode.}}{5I^2}$$

Il est à remarquer que l'acide iodhydrique n'agit comme agent réducteur que sur les acides dont la basicité est inférieure à l'atomicité et qu'il est sans action sur les acides dont la basicité égale l'atomicité, comme l'acide oxalique par exemple.

Ce fait dépend de ce que cet acide agit sur l'oxhydryle alcoolique et n'agit pas sur l'oxhydryle acide.

Les acides de la série aromatique dont l'atomicité est supérieure à la basicité, mais dont l'oxhydryle non acide est un oxhydryle phénique et non alcoolique, ne sont point réduits par l'acide iodhydrique, ainsi que M. Lautemann s'en est assuré avec l'acide salicylique et que je m'en suis assuré moi-même avec l'acide thymotique.

Les acides aromatiques, au contraire, qui renferment de l'oxydryle alcoolique sont réduits comme les acides gras correspondants. Ainsi M. Louguinine et moi, nous avons vu que l'acide formo-benzoylique $C^8H^8O^3$ se transforme, sous l'influence de l'acide iodhydrique, en acide alpha-toluique $C^8H^8O^2$.

L'action que l'acide iodhydrique exerce sur les composés organiques iodés est cause que l'iode ne peut donner lieu à des phéno-

tion de l'acide sulfurique ne se porte pas sur eux (ce qui est rare); dans ce cas, l'acide sulfurique attaque le radical, lui enlève un atome d'hydrogène qui s'unit à un des OH de l'acide sulfurique pour former de l'eau, et le reste ($SO^{2''}-OH$) monatomique, entre par substitution dans la molécule, et il se forme un corps sulfoconjugué acide. Le groupement ($SO^{2''}-OH$) est un reste sulfureux, et, en effet, lorsqu'on chauffe un acide sulfoconjugué avec de la potasse, il se forme du sulfite de potassium.

L'acide sulfurique peut aussi agir par ses deux oxhydryles sur le composé organique : il se forme deux molécules d'eau, et un corps sulfoconjugué neutre prend naissance. Nous supposons ici que le composé primitif est neutre, c'est d'ailleurs le seul cas où l'on ait constaté la formation de ces derniers produits.

Les exemples suivants exprimeront mieux notre pensée :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide phénylsulfureux.}}{C^6H^5-SO^{2''}.OH}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfobenzoïque.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\SO^{2''}.OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5(AzH^2)} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfanilique.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\SO^{2''}.OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5-CH^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide crésylène-disulfureux.}}{C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\SO^{2''}.OH\\SO^{2''}.OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfo-succinique.}}{C^4H^5O^4(SO^{2''}.OH)}$$

Dans les exemples précédents nous voyons s'éliminer autant de molécules d'eau que de molécules d'acide sulfurique entrent en réaction ; il se produit dans ce cas des *acides sulfoconjugués*.

Dans les exemples suivants, au contraire, deux molécules d'eau se forment par molécule d'acide sulfurique, et les corps qui prennent naissance sont neutres :

$$\underset{\text{Benzine.}}{2C^6H^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Sulfobenzide.}}{(C^6H^5)^2SO^{2''}}$$

$$\underset{\text{Naphtaline.}}{2C^{10}H^8} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Sulfonaphtalide}}{(C^{10}H^7)^2SO^{2''}}$$

Les corps de cette dernière classe ne s'obtiennent pas avec l'acide sulfurique seul, il faut employer l'acide sulfurique fumant ou même l'anhydride sulfurique.

L'atomicité et la basicité d'un acide sulfoconjugué sont toujours égales à l'atomicité et à la basicité du composé primitif augmentées du nombre de restes sulfuriques qui sont entrés dans la molécule. Ainsi les acides monosulfoconjugués des hydrocarbures sont monatomiques et monobasiques, les acides disulfoconjugués sont diatomiques et bibasiques; les acides monosulfoconjugués des phénols diatomiques sont triatomiques et monobasiques; les acides monosulfoconjugués des acides diatomiques et bibasiques sont triatomiques et tribasiques, etc.

On observe un parallélisme parfait entre les dérivés sulfo-conjugués et certaines substances qui n'en diffèrent que par la substitution du carbonyle CO'' au sulfuryle $SO^{2''}$ (Gerhardt). Voici un tableau renfermant de semblables parallèles :

SÉRIE A RADICAL CARBONYLE.	SÉRIE A RADICAL SULFURYLE.
CO'' Oxyde de carbone.	$SO^{2''}$ Anhydride sulfureux.
$CO''O$ Anhydride carbonique.	$SO^{2''}O$ Anhydride sulfurique.
$CO''Cl^2$ Chlorure de carbonyle.	$SO^{2''}Cl^2$ Chlorure de sulfuryle.
$\left.\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}CO''$ Urée.	$\left.\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right\}SO^{2''}$ Sulfamide.
$C^2H^5 - CO''.OH$ Acide propionique.	$C^2H^5 - SO^{2''}.OH$ Acide éthyl-sulfureux.
$C^2H^5 - CO''.Cl$ Chlorure de propionyle.	$C^2H^5 - SO^{2''}.Cl$ Chlorure éthyl-sulfureux.
$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CO''.OH\\OH\end{matrix}\right.$ Acide éthyléno-lactique.	$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}SO^{2''}.OH\\OH\end{matrix}\right.$ [Acide iséthionique.
$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CO''.Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Chlorure de lactyle.	$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}SO^{2''}.Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Chlorure iséthionique.
$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}CO''.OH\\AzH^2\end{matrix}\right.$ Monamine lactique (alanine).	$C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}SO^{2''}.OH\\AzH^2\end{matrix}\right.$ Monamine iséthionique (taurine).

tion de l'acide sulfurique ne se porte pas sur eux (ce qui est rare : dans ce cas, l'acide sulfurique attaque le radical, lui enlève un atome d'hydrogène qui s'unit à un des OH de l'acide sulfurique pour former de l'eau, et le reste ($SO^{2''}-OH$) monatomique, entre par substitution dans la molécule, et il se forme un corps sulfo-conjugué acide. Le groupement ($SO^{2''}-OH$) est un reste sulfureux et, en effet, lorsqu'on chauffe un acide sulfoconjugué avec de la potasse, il se forme du sulfite de potassium.

L'acide sulfurique peut aussi agir par ses deux oxhydryles sur le composé organique ; il se forme deux molécules d'eau, et un corps sulfoconjugué neutre prend naissance. Nous supposons ici que le composé primitif est neutre, c'est d'ailleurs le seul cas où l'on ait constaté la formation de ces derniers produits.

Les exemples suivants exprimeront mieux notre pensée :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide phénylsulfureux.}}{C^6H^5-SO^{2''}.OH}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^6H^5-CO^2H} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfobenzoïque.}}{C^6H^4\begin{cases}CO^2H\\SO^{2''}.OH\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5(AzH^2)} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfanilique.}}{C^6H^4\begin{cases}AzH^2\\SO^{2''}.OH\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Toluène.}}{C^6H^5-CH^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Acide crésylène-disulfureux}}{C^6H^3\begin{cases}CH^3\\SO^{2''}.OH\\SO^{2''}.OH\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Acide sulfo-succinique.}}{C^4H^5O^4(SO^{2''}.OH)}$$

Dans les exemples précédents nous voyons s'éliminer autant de molécules d'eau que de molécules d'acide sulfurique entrent en réaction ; il se produit dans ce cas des *acides sulfoconjugués*.

Dans les exemples suivants, au contraire, deux molécules d'eau se forment par molécule d'acide sulfurique, et les corps qui prennent naissance sont neutres :

$$\underset{\text{Benzine.}}{2C^6H^6} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Sulfobenzide.}}{(C^6H^5)^2SO^{2''}}$$

$$\underset{\text{Naphtaline.}}{2C^{10}H^8} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{SO^{2''}(OH)^2} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Sulfonaphtalide}}{(C^{10}H^7)^2SO^{2''}}$$

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + \underset{\text{Acide azotique.}}{AzHO^3} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Nitro-benzine.}}{C^6H^5(AzO^2)}$$

Ici, comme pour l'acide sulfurique, deux cas peuvent se présenter :

Premier cas. Chez les substances qui contiennent des OH alcooliques, le radical AzO^2 de l'acide azotique se substitue à l'hydrogène de ces OH ; la substitution peut être partielle ou porter sur tous les oxhydryles.

Il se forme, dans ce cas, des éthers azotiques, et l'atomicité de ces produits est égale au nombre d'oxhydryles que renferme encore la molécule.

Ainsi l'azotate d'éthyle $\left.\begin{matrix}AzO^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ est neutre, et le glycol monoazotique $C^2H^{4''}\left\{\begin{matrix}O.AzO^2\\OH\end{matrix}\right.$, est monatomique.

Deuxième cas. Le radical AzO^2 de l'acide azotique se substitue à l'hydrogène du radical de la substance organique ; l'atomicité reste alors, après la substitution, ce qu'elle était avant. On a un des exemples de ce genre de substitution qui est principalement facile chez les corps aromatiques, dans la production de l'acide nitrobenzoïque, du phénol mono-nitré, etc.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide nitro-benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^4(AzO^2)O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

$$\underset{\text{Phénol.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide azotique.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Phénol mono-nitré.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4(AzO^2)\\H\end{matrix}\right\}O}$$

L'acide azotique a surtout de la tendance à produire des phénomènes de substitution lorsqu'il est concentré. On augmente encore cette tendance en le mêlant avec de l'acide sulfurique, probablement parce que celui-ci le maintient toujours au maximum de concentration en s'emparant de l'eau qui se forme.

Chlorures de phosphore. Le proto-chlorure, l'oxychlorure et le perchlorure de phosphore donnent le moyen, soit de substituer le chlore à l'oxygène, soit de substituer le chlore au groupe OH.

1° Ils produisent la substitution du chlore à l'oxygène lorsqu'on les fait agir sur des anhydrides ; suivant que les radicaux de ces oxydes sont d'ailleurs d'atomicité paire ou impaire, la molécule reste intacte ou se dédouble.

le zinc dans les acides ou les alcalis. Puis viennent les corps qui se décomposent facilement en cédant de l'hydrogène, comme l'acide sulfhydrique; les corps qui s'emparent de l'oxygène de l'eau, comme l'anhydride sulfureux ; les métaux, surtout le potassium et le sodium, etc.

Les agents de réduction peuvent produire trois ordres de réactions :

1° Ils donnent lieu à la fixation de l'hydrogène sur une matière organique.

$$\underset{\text{Acide crotonique.}}{C^4H^6O^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^4H^8O^2}$$

2° Ils enlèvent à une substance l'oxygène, le chlore, le brome ou l'iode qu'elle renferme, sans s'y substituer,

$$\underset{\text{Chlorure de butyryle.}}{2\left(\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Potassium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2\left(\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Butyryle.}}{\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\C^4H^7O\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}}$$

3° Ils déterminent la substitution de l'hydrogène à l'oxygène, au chlore, au brome et à l'iode. Ce dernier mode de substitution a reçu le nom de substitution inverse. Lorsque l'hydrogène se substitue à l'oxygène, la substitution peut avoir lieu par quantités équivalentes.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Hydrogène.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^7\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Mais il peut aussi se faire que la quantité d'hydrogène qui entre dans la molécule, soit inférieure de moitié à celle qui devrait y entrer pour équivaloir à l'oxygène éliminé.

$$\underset{\text{Nitro-benzine.}}{C^6H^5(AzO^2)} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)} = \underset{\text{Eau.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)} + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5(AzH^2)}$$

Bisulfites alcalins. Les bisulfites alcalins servent à purifier les aldéhydes et un certain nombre d'acétones. Ils forment avec ces corps des composés cristallisables qui se séparent facilement

[illegible]

[illegible]

Agents de réduction. [illegible] sous le nom d'agents de [illegible] de celle de l'oxygène, [illegible] de brome et de l'iode. En tête de ces agents on doit placer l'hydrogène naissant, soit qu'on l'obtienne à l'aide de l'amalgame de sodium et de l'eau, soit qu'on l'obtienne en dissolvant

$$\underset{\text{Nitrate d'aniline.}}{C^6H^5-AzH^2.HAzO^3} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Nitrate de diazobenzol.}}{C^6H^5-Az=Az-AzO^3}$$

Ces produits se transforment en hydrates en dégageant de l'azote, lorsqu'on les fait bouillir avec de l'eau.

Sulfure de phosphore. M. Kekulé s'est servi du sulfure de phosphore pour substituer le soufre à l'oxygène dans les acides et les alcools.

$$5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right) + \underset{\text{Persulfure de phosphore.}}{P^2S^5} = 5\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}S\right) + \underset{\text{Anhydride phosphorique.}}{P^2O^5}$$

Acide acétique. Acide thiacétique.

Agents de déshydratation. Nous avons déjà vu que l'acide sulfurique est un agent de déshydratation. Le chlorure de zinc et l'anhydride phosphorique agissent de même et doivent lui être préférés. Nous n'avons pas à nous étendre sur le mode de réaction de ces corps. Ils séparent de l'eau des substances organiques, rien de plus. Tantôt cette élimination se fait aux dépens d'une seule molécule, tantôt aux dépens de plusieurs molécules organiques.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Ethylène.}}{C^2H^{4''}} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} = \underset{\text{Ether.}}{C^4H^{10}O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Dans quelques cas les chlorures de phosphore ou le sulfure de phosphore peuvent être employés avec avantage comme moyens de déshydratation.

Eau. L'eau agit dans un très-grand nombre de cas comme les alcalis, en saponifiant les éthers composés ou les éthers simples; ces réactions exigent la présence d'un grand excès d'eau et généralement l'emploi d'une température élevée.

$$\underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5Cl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH}$$

L'industrie a tiré grand profit de cette action. Dans la fabrication des bougies stéariques, on saponifie aujourd'hui les corps gras naturels (éthers stéarique, palmitique, oléique de la glycérine) par l'eau à 300°, et on les dédouble ainsi, d'une façon très-simple et économique, en glycérine et en acide gras.

L'eau se combine aussi avec les anhydrides et les ramène à l'état

[illegible]

$$C^6H^5 - Az = Az - AzH.C^6H^5 + 2HCl = AzH^2.C^6H^5.HCl$$

Diazoamidobenzol. Acide chlorhydrique. Chlorhydrate d'aniline.

$$+ C^6H^5 - Az = Az.Cl$$

Chlorure de diazobenzol.

On obtient ces derniers corps plus facilement à l'état de nitrate, en faisant agir l'acide azoteux sur le nitrate de l'amine en solution aqueuse très-concentrée.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Alcool. Potasse. Acétate de potassium. Hydrogène.

4° Ils transforment la matière organique sur laquelle on les fait agir, en un composé isomère. C'est ainsi que, sous leur influence, la furfuramide se convertit en furfurine et l'hydro-benzamide en amarine.

5° Ils déterminent une hydratation et une double décomposition consécutive à l'hydratation. Ainsi, les nitriles et les amides fixent de l'eau, et le sel ammoniacal qui se produit se transforme en ammoniaque et sel alcalin par une double décomposition.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Acétamide. Potasse. Ammoniaque. Acétate de potassium.

6° Aux corps qui renferment du chlore d'addition, ils enlèvent la moitié de ce chlore à l'état d'acide chlorhydrique. Dans certains cas, assez rares, le chlore peut d'ailleurs s'éliminer, sous leur influence, sans entraîner l'hydrogène. Ces alcalis agissent de même sur les composés bromés ou iodés.

$$C^2H^4Cl^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^3Cl + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'éthylène. Potasse. Éthylène chloré. Chlorure potassique. Eau.

Ces réactions exigent l'emploi des alcalis en solution alcoolique.

7° Lorsqu'on fait agir la potasse ou la soude sur un composé bromé ou chloré de substitution, l'action peut être nulle ou identique à la précédente. Mais, en outre, ces alcalis peuvent déterminer la substitution de OH, ou, si l'on se sert de solutions alcooliques de C^2H^5O à Cl.

$$C^5H^{11}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^{10}$$

Chlorure d'amyle. (Pentane chloré). Potasse. Chlorure. potassique. Eau. Amylène.

$$C^2H^3Br + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^2$$

Éthylène bromé. Potasse. Bromure potassique. Eau. Acétylène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^2(OH)O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Chloracétate de potassium. Potasse. Chlorure potassique. Glycolate de potassium.

$$\underset{\text{Chlorure de benzyle chloré.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Potasse.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Oxyde d'éthyle et de benzyle chloré.}}{\left.\begin{matrix}C^7H^6Cl\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

$$+ \underset{\text{Chlorure potassique.}}{\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Eau.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Pour ce dernier mode de réaction, il est plus avantageux de substituer à la potasse l'éthylate de sodium $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O$, que l'on obtient en faisant dissoudre le sodium dans l'alcool.

Oxyde d'argent. L'oxyde d'argent agit quelquefois comme oxydant, en se réduisant lui-même à l'état métallique.

En présence de l'eau, il agit sur les substances chlorées à la manière de la potasse; c'est-à-dire qu'il leur enlève de l'acide chlorhydrique ou y détermine le remplacement de Cl par OH.

Acétate de potassium ou d'argent. Ces sels servent à faire la double décomposition avec les composés chlorés, bromés ou iodés. Ils donnent lieu au remplacement des métalloïdes halogènes par le résidu oxacétyle de l'acide acétique C^2H^3O,O.

$$\underset{\text{Acétate d'argent.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Ag\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}}$$

RELATIONS ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

ET LA COMPOSITION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Il est évident que toutes les propriétés physiques des corps doivent avoir des relations avec leur composition. Celles de ces propriétés pour lesquelles certaines relations de cette nature ont été constatées sont :

La forme cristalline, le point de fusion, le point d'ébullition, la chaleur de combustion, l'indice de réfraction et la densité à l'état liquide.

Forme cristalline. On observe souvent des phénomènes d'isomorphisme entre un corps donné et ses dérivés chlorés, bromés ou nitrés. Toutefois, ces phénomènes ne s'observent pas

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\right)$$

Alcool. Potasse. Acétate de potassium. Hydrogène.

4° Ils transforment la matière organique sur laquelle on les fait agir, en un composé isomère. C'est ainsi que, sous leur influence, la furfuramide se convertit en furfurine et l'hydro-benzamide en amarine.

5° Ils déterminent une hydratation et une double décomposition consécutive à l'hydratation. Ainsi, les nitriles et les amides fixent de l'eau, et le sel ammoniacal qui se produit se transforme en ammoniaque et sel alcalin par une double décomposition.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = AzH^3 + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Acétamide. Potasse. Ammoniaque. Acétate de potassium.

6° Aux corps qui renferment du chlore d'addition, ils enlèvent la moitié de ce chlore à l'état d'acide chlorhydrique. Dans certains cas, assez rares, le chlore peut d'ailleurs s'éliminer, sous leur influence, sans entraîner l'hydrogène. Ces alcalis agissent de même sur les composés bromés ou iodés.

$$C^2H^4Cl^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C^2H^3Cl + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Chlorure d'éthylène. Potasse. Éthylène chloré. Chlorure potassique. Eau.

Ces réactions exigent l'emploi des alcalis en solution alcoolique.

7° Lorsqu'on fait agir la potasse ou la soude sur un composé bromé ou chloré de substitution, l'action peut être nulle ou identique à la précédente. Mais, en outre, ces alcalis peuvent déterminer la substitution de OH, ou, si l'on se sert de solutions alcooliques de C^2H^5O à Cl.

$$C^5H^{11}Cl + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^5H^{10}$$

Chlorure d'amyle. (Pentane chloré). Potasse. Chlorure. potassique. Eau. Amylène.

$$C^2H^3Br + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + C^2H^2$$

Éthylène bromé. Potasse. Bromure potassique. Eau. Acétylène.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^2ClO\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2H^2(OH)O\\K\end{matrix}\right\}O$$

Chloracétate de potassium. Potasse. Chlorure potassique. Glycolate de potassium.

M. Gaudin a publié plusieurs mémoires dans lesquels il prétend déduire l'arrangement des atomes dans les corps, de la forme cristalline de ces derniers. Mais les formes que ce chimiste est obligé d'attribuer aux molécules ne peuvent pas se déduire des lois de l'atomicité. Aussi sa théorie ne saurait-elle être prise actuellement en considération, peut-être, en la modifiant, arriverait-on à la faire cadrer avec ces lois et la rendre ainsi acceptable.

Point de fusion. On remarque que les corps homologues ont un point de fusion d'autant plus élevé que leur molécule est plus compliquée. Cette règle est générale pour les acides gras $C^nH^{2n}O^2$.

On a observé, de plus, que dans les dérivés chlorés ou bromés, le point de fusion s'élève avec le nombre d'atomes de chlore ou de brome qui entrent dans la molécule. Toutefois pour que cette dernière loi se vérifie, il faut tenir compte de l'isomérie et ne comparer que les dérivés d'un même corps qui sont isomorphes.

Ainsi, dans les trois séries de dérivés de la naphtaline, on a, suivant Laurent :

SÉRIE α.	POINTS DE FUSION.
$C^{10}H^6Cl^2$	liquide
$C^{10}H^5Cl^3$	75°
$C^{10}H^5BrCl^2$	80°
$C^{10}H^4Cl^4$	106°
$C^{10}H^4BrCl^3$	110°
$C^{10}H^2Cl^6$	143°

SÉRIE β.	POINTS DE FUSION.
$C^{10}H^6Cl^2$	50°
$C^{10}H^6Br^2$	59°
$C^{10}H^3Cl^3$	79°
$C^{10}Cl^8$	172°

SÉRIE γ.	POINTS DE FUSION.
$C^{10}H^4Cl^4$	123°
$C^{10}H^4Br^2Cl^2$	166°
$C^{10}H^3BrCl^4$	165-168°

Les combinaisons des corps précédents avec le chlore (produits d'addition) ne présentent rien de régulier dans leur point de fusion, mais, chose remarquable, ils peuvent une fois fondus, se solidifier, tantôt à une température, tantôt à une autre, et selon

toujours, mais il est permis de supposer que cela tient à l'isomérie. En effet, les dérivés de la naphtaline existent chacun sous plusieurs modifications isomériques dont les termes respectifs sont isomorphes. Ces dérivés peuvent être rangés en trois séries :

1° Une série α, où les cristaux affectent la forme de prismes à 6 pans de 120°, sont mous, se clivent parallèlement à l'axe et se dissolvent facilement dans l'éther et peu dans l'alcool ;

2° Une série β où les cristaux sont des prismes tricliniques dont les trois faces sont à peu près également inclinées les unes sur les autres (100-103°) ;

3° Une série γ, dans laquelle les dérivés naphtaliques cristallisent en prismes du système rhombique (112-113°) qui constituent de petites aiguilles très-élastiques.

Parmi les dérivés nitrés, on trouve beaucoup de cas d'isomorphisme. Ainsi, le phénol binitré et le phénol trinitré cristallisent de la même manière. Il est des corps qui sont à la fois isomères et isomorphes. On les nomme isoméromorphes. Pour se faire une idée de ce genre de composés, qu'on suppose une molécule de naphtaline $C^{10}H^4H^2H^2$. Vient-on à y substituer Cl^2 à H^2, on a $C^{10}H^4H^2Cl^2$. Substitue-t-on ensuite Br^2 à H^2, on obtient le composé $C^{10}H^4Br^2Cl^2$. Si, au lieu de commencer par le chlore, on commence par le brome, on donne naissance au corps $C^{10}H^4Cl^2Br^2$.

Ces deux corps sont isomères, puisque le brome et le chlore n'y remplacent pas les mêmes couples d'hydrogène, et ils sont isomorphes, parce que les atomes y ont une disposition semblable ; ils sont *isoméromorphes*.

On a en outre donné le nom de paramorphes à des corps qui cristallisent dans des systèmes différents, mais sous des formes voisines comme le bichlorure de naphtaline $C^{10}H^8,Cl^4$, et le bichlorure de naphtaline chlorée $C^{10}H^7Cl,Cl^4$.

Enfin on nomme hémimorphes, des corps très-semblables par leurs fonctions chimiques et par leur composition, qui cristallisent sous des formes dont plusieurs angles sont semblables et plusieurs autres angles très-différents, que ces formes appartiennent ou non au même système. Tels sont : le formiate de baryum $\left.\begin{matrix}(CHO)^2\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2$, le propionate de baryum $\left.\begin{matrix}(C^3H^5O)^2\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$ et l'acétate de baryum $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^2\\Ba''\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$.

M. Gaudin a publié plusieurs mémoires dans lesquels il prétend déduire l'arrangement des atomes dans les corps, de la forme cristalline de ces derniers. Mais les formes que ce chimiste est obligé d'attribuer aux molécules ne peuvent pas se déduire des lois de l'atomicité. Aussi sa théorie ne saurait-elle être prise actuellement en considération, peut-être, en la modifiant, arriverait-on à la faire cadrer avec ces lois et la rendre ainsi acceptable.

Point de fusion. On remarque que les corps homologues ont un point de fusion d'autant plus élevé que leur molécule est plus compliquée. Cette règle est générale pour les acides gras $C^nH^{2n}O^4$.

On a observé, de plus, que dans les dérivés chlorés ou bromés, le point de fusion s'élève avec le nombre d'atomes de chlore ou de brome qui entrent dans la molécule. Toutefois pour que cette dernière loi se vérifie, il faut tenir compte de l'isomérie et ne comparer que les dérivés d'un même corps qui sont isomorphes.

Ainsi, dans les trois séries de dérivés de la naphtaline, on a, suivant Laurent :

SÉRIE α.	POINTS DE FUSION.
$C^{10}H^6Cl^2$	liquide
$C^{10}H^5Cl^3$	75°
$C^{10}H^5BrCl^2$	80°
$C^{10}H^4Cl^4$	106°
$C^{10}H^4BrCl^3$	110°
$C^{10}H^2Cl^6$	143°

SÉRIE β.	POINTS DE FUSION.
$C^{10}H^6Cl^2$	50°
$C^{10}H^6Br^2$	59°
$C^{10}H^5Cl^3$	79°
$C^{10}Cl^8$	172°

SÉRIE γ.	POINTS DE FUSION.
$C^{10}H^4Cl^4$	123°
$C^{10}H^4Br^2Cl^2$	166°
$C^{10}H^3BrCl^4$	165–168°

Les combinaisons des corps précédents avec le chlore (produits d'addition) ne présentent rien de régulier dans leur point de fusion, mais, chose remarquable, ils peuvent une fois fondus, se solidifier, tantôt à une température, tantôt à une autre, et selon

1° Lorsque plusieurs corps sont engendrés d'une manière analogue par l'action d'un composé sur plusieurs substances distinctes, on observe une différence à peu près identique entre les points d'ébullition de ces corps et ceux des substances dont ils dérivent; ce que l'on peut exprimer par la formule $E - e = F - f \pm \alpha$, en nommant E et F, deux générateurs des corps e et f, et α étant une constante. Ainsi :

		DIFFÉRENCE.
L'alcool C^2H^6O bout à.	78°	67°.
L'éther chlorhydrique $C^2H^6O + HCl - H^2O$ bout à. .	11°	
L'acide acétique $C^2H^4O^2$ bout à.	117°	62°.
Le chlorure d'acétyle $C^2H^4O^2 + HCl - H^2O$ bout à. .	55°	
L'alcool C^2H^6O bout à.	78°	42°.
L'éther $C^2H^6O + C^2H^6O - H^2O$ bout à.	36°	
L'alcool allylique C^3H^6O bout à.	103°	40°,5.
L'éther allyl-éthylique $C^2H^6O + C^3H^6O - H^2O$ bout à.	62°,5	

2° Lorsqu'on enlève une molécule d'eau à un composé organique, on abaisse son point d'ébullition de 100° à 110° et *vice versâ :*

L'alcool amylique $C^5H^{12}O$ bout à 132°; l'amylène C^5H^{10} bout à 35°; différence, 97°.

On peut déduire de cette règle et de celle qui précède que la fixation de HCl élève le point d'ébullition de 44° environ et la fixation de HBr de 73°. En effet, la fixation de H^2O élèverait le point d'ébullition de 110°, mais en substituant une molécule d'acide chlorhydrique à une molécule d'eau dans le corps oxygéné produit, on abaisserait son point d'ébullition de 66°; le composé chloré différerait donc du composé primitif par 110-66, ou 44°. On calcule de même 73° pour l'addition de HBr, en admettant comme fait d'expérience que la substitution de HBr à H^2O, abaisse le point d'ébullition de 37°.

3° L'abaissement du point d'ébullition par suite de l'élimination de H^2O s'applique aux composés qui sont formés par l'union de deux principes distincts. Pour trouver le point d'ébullition F de ces composés, connaissant ceux E et f de leurs générateurs, on a la formule : $E + f - 120 = F$.

L'acide acétique bout à.	118° = E
L'alcool bout à.	78° = f
E + f =	196°
L'éther acétique bout à..	74° = F
différence E + f — F =. .	122°

4° D'une manière plus générale, le point d'ébullition d'un corps complexe est sensiblement égal à la somme des points d'ébullition des corps générateurs, diminuée du point d'ébullition des corps éliminés.

En effet de la formule :

$$E - e = F - f \pm \alpha$$

on tire :

$$E + f - e = F \pm \alpha$$

Les lois qui précèdent sont loin d'être générales et de s'appliquer à tous les corps de la chimie organique.

Chaleur spécifique. Nous avons dit, dans le commencement de cet ouvrage, que dans une molécule solide les divers atomes simples conservaient leur chaleur spécifique. Or, puisque le poids de chaque atome simple, par sa chaleur spécifique, donne 6,666, le produit du poids d'une molécule P, par sa chaleur spécifique C, donne n 6,666 ; n étant le nombre d'atomes dont elle est formée.

Connaissant la formule d'un corps, on peut donc connaître le nombre n 6,666, qui représente sa chaleur moléculaire, et, en divisant ce nombre par le poids moléculaire, on a la chaleur spécifique de la substance.

Toutefois, on n'obtiendrait par cette voie, pour les chaleurs spécifiques, que des valeurs approchées. D'ailleurs la loi de Woestyn ne s'applique pas à tous les corps.

Chaleur de combustion. MM. Favre et Silbermann ont déterminé les chaleurs de combustion d'un grand nombre de substances organiques. Mais pendant longtemps aucune tentative n'avait été faite pour appliquer les résultats de leurs belles recherches à une théorie de thermo-chimie.

M. Berthelot est venu combler cette lacune en publiant des études de thermo-chimie qui augmentent de beaucoup l'intérêt qui s'attache aux expériences de ces savants. Nous allons résumer son travail.

Partant de l'hypothèse que dans le cas des combinaisons chimiques, les atomes des corps qui entrent en combinaison, se précipitent les uns sur les autres avec une grande vitesse, et que de leur choc résulte la chaleur dégagée dans les combinaisons, M. Berthelot croit pouvoir appliquer à la thermo-chimie les principes de la théorie mécanique de la chaleur, car, dans cette supposition, les réactions chimiques se ramènent à des phénomènes mécaniques très-compliqués. Par conséquent, il applique aux réactions chimiques les principes de la théorie mécanique de la chaleur, et admet, que, de même que pour amener un système mécanique d'un état initial à un état final, il faut une certaine somme de travail qui est indépendante de la voie par laquelle la transformation s'est effectuée ; de même, on peut poser comme principe général de thermo-chimie le théorème suivant. « Lorsqu'un système de corps simples ou composés éprouve des changements chimiques ou physiques, qui le font passer à un autre état sans production d'effets mécaniques extérieurs au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système, elle est la même, quelle que soit la nature et la suite des états intermédiaires »; c'est là le principe de l'équivalent calorifique des transformations chimiques.

Pour poser ce théorème, M. Berthelot a supposé *a priori*, l'équivalence entre la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans une transformation chimique, et la somme des travaux moléculaires nécessaire pour les produire.

Il en déduit que :

1° La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est égale à la chaleur dégagée dans sa formation, pourvu que l'état initial et final soient identiques ;

2° La quantité de chaleur dégagée dans une suite de transformations égale la somme des quantités dégagées dans chaque transformation, les corps étant ramenés à des états identiques ;

3° La différence entre la quantité de chaleur dégagée dans deux séries de transformations partant de deux états distincts pour arriver au même état final est égale à celle qui est dégagée ou absorbée, en passant de l'un des états initiaux à l'autre ;

4° Si un corps *a* dégage de la chaleur en s'unissant à *b* pour former *ab*, et si *ab* cède ensuite *a* à un troisième corps *c* pour former *ac*, la quantité de chaleur dégagée dans cette réaction est plus

L'acide acétique bout à.	118° = E
L'alcool bout à.	78° = f
E + f =	196°
L'éther acétique bout à..	74° = F
différence E + f — F = . .	122°

4° D'une manière plus générale, le point d'ébullition d'un corps complexe est sensiblement égal à la somme des points d'ébullition des corps générateurs, diminuée du point d'ébullition des corps éliminés.

En effet de la formule :

$$E - e = F - f \pm \alpha$$

on tire :

$$E + f - e = F \pm \alpha$$

Les lois qui précèdent sont loin d'être générales et de s'appliquer à tous les corps de la chimie organique.

Chaleur spécifique. Nous avons dit, dans le commencement de cet ouvrage, que dans une molécule solide les divers atomes simples conservaient leur chaleur spécifique. Or, puisque le poids de chaque atome simple, par sa chaleur spécifique, donne 6,666, le produit du poids d'une molécule P, par sa chaleur spécifique C, donne n 6,666 ; n étant le nombre d'atomes dont elle est formée.

Connaissant la formule d'un corps, on peut donc connaître le nombre n 6,666, qui représente sa chaleur moléculaire, et, en divisant ce nombre par le poids moléculaire, on a la chaleur spécifique de la substance.

Toutefois, on n'obtiendrait par cette voie, pour les chaleurs spécifiques, que des valeurs approchées. D'ailleurs la loi de Woestyn ne s'applique pas à tous les corps.

Chaleur de combustion. MM. Favre et Silbermann ont déterminé les chaleurs de combustion d'un grand nombre de substances organiques. Mais pendant longtemps aucune tentative n'avait été faite pour appliquer les résultats de leurs belles recherches à une théorie de thermo-chimie.

M. Berthelot est venu combler cette lacune en publiant des études de thermo-chimie qui augmentent de beaucoup l'intérêt qui s'attache aux expériences de ces savants. Nous allons résumer son travail.

Partant de l'hypothèse que dans le cas des combinaisons chimiques, les atomes des corps qui entrent en combinaison, se précipitent les uns sur les autres avec une grande vitesse, et que de leur choc résulte la chaleur dégagée dans les combinaisons, M. Berthelot croit pouvoir appliquer à la thermo-chimie les principes de la théorie mécanique de la chaleur, car, dans cette supposition, les réactions chimiques se ramènent à des phénomènes mécaniques très-compliqués. Par conséquent, il applique aux réactions chimiques les principes de la théorie mécanique de la chaleur, et admet, que, de même que pour amener un système mécanique d'un état initial à un état final, il faut une certaine somme de travail qui est indépendante de la voie par laquelle la transformation s'est effectuée ; de même, on peut poser comme principe général de thermo-chimie le théorème suivant. « Lorsqu'un système de corps simples ou composés éprouve des changements chimiques ou physiques, qui le font passer à un autre état sans production d'effets mécaniques extérieurs au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système, elle est la même, quelle que soit la nature et la suite des états intermédiaires »; c'est là le principe de l'équivalent calorifique des transformations chimiques.

Pour poser ce théorème, M. Berthelot a supposé *a priori*, l'équivalence entre la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans une transformation chimique, et la somme des travaux moléculaires nécessaire pour les produire.

Il en déduit que :

1° La chaleur absorbée dans la décomposition d'un corps est égale à la chaleur dégagée dans sa formation, pourvu que l'état initial et final soient identiques ;

2° La quantité de chaleur dégagée dans une suite de transformations égale la somme des quantités dégagées dans chaque transformation, les corps étant ramenés à des états identiques ;

3° La différence entre la quantité de chaleur dégagée dans deux séries de transformations partant de deux états distincts pour arriver au même état final est égale à celle qui est dégagée ou absorbée, en passant de l'un des états initiaux à l'autre ;

4° Si un corps *a* dégage de la chaleur en s'unissant à *b* pour former *ab*, et si *ab* cède ensuite *a* à un troisième corps *c* pour former *ac*, la quantité de chaleur dégagée dans cette réaction est plus

petite que celle qui se dégage dans la formation directe du composé *ac*, et cela de la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison *ab*. Dans un cas, en effet, nous partons de l'état initial *ab* pour aboutir à *ac*, et dans l'autre de l'état *a* et de l'état *c* pour aboutir à *ac* : par conséquent, conformément au troisième principe posé, la quantité de chaleur doit être moindre de la quantité de chaleur nécessaire pour produire l'état initial *ab*.

M. Berthelot fait l'étude du phénomène. La chaleur de combinaison doit être en raison des effets mécaniques extérieurs produits dans la réaction, par exemple, elle doit être différente dans les quatre cas qu'il cite :

1° Nous prenons deux gaz sous pression atmosphérique; nous les mélangeons dans un réservoir où ils se combinent sans explosion ;

2° La combinaison se fait dans le réservoir avec explosion;

3° La combinaison se fait dans un récipient dans lequel les gaz ont été comprimés, mais sans explosion ;

4° On peut mélanger et comprimer les gaz et les lancer dans l'atmosphère en enflammant le jet gazeux.

La première de ces conditions est la condition normale, il n'y a pas de travail extérieur produit et la chaleur dégagée correspond entièrement à la force de combinaison chimique des deux gaz, elle la représente. Dans le cas de l'explosion, il y a effet mécanique, par conséquent chaleur absorbée, et la chaleur totale dégagée est moindre que dans le premier cas. Le troisième cas doit donner, d'après des considérations théoriques, la même chaleur que le premier. Dans le quatrième cas, la force vive des jets de gaz comprimés et lancés dans l'atmosphère, se trouve détruite, c'est-à-dire transformée en chaleur qui devra s'ajouter à la chaleur de combinaison proprement dite ; toutefois, cet effet peut être compensé, car les molécules des gaz communiquent leur force vive aux molécules de l'air, ce qui exige une dépense de force vive.

C'est dans ces dernières conditions que l'on a déterminé la chaleur de combustion des gaz, mais l'erreur indiquée est négligeable vu que la vitesse d'arrivée du gaz dans le calorimètre est très-petite. On peut donc dire que, dans toutes les données d'expériences citées plus bas pour les chaleurs de combinaison des gaz, il n'y a pas eu de travail appréciable qui ait accompagné cette combinaison. Après avoir éliminé de cette manière le travail extérieur.

comparativement à cette dernière ; il ne sera nécessaire que de tenir compte de la chaleur de vaporisation.

Ici, nouvelle simplification, M. Berthelot, en se fondant sur les chiffres donnés par M. Regnault, dit que la chaleur nécessaire pour convertir en deux volumes de vapeur, une molécule d'un grand nombre de corps oscille entre 6000 et 11000 calories, et que l'on peut adopter comme moyenne le nombre de 8000 calories. En se contentant de cette moyenne, on calcule la chaleur de combinaison à une température plus élevée que celle à laquelle elle a été trouvée par l'expérience, comme première approximation, par la formule suivante : soit n et n' les nombres des atomes des corps du système initial et final qui deviennent gazeux, on a $Q_T = Q_t + (n - n')\,8000$. Quand $n = n'$, $Q_T = Q_t$ les chaleurs de combinaison sont égales entre elles aux différentes températures, c'est ce qui arrive dans la formation de l'alcool avec l'eau et le gaz oléfiant entre 0° et 200°, $C^2H^4 + H^2O = C^2H^6O$.

Dans le premier terme, deux volumes d'eau deviennent gazeux entre 0° et 200° ; et dans le second terme, deux volumes d'alcool deviennent également gazeux en passant entre 0° et 200° ; n est donc égal à n', et les quantités de chaleurs dégagées dans cette réaction seront les mêmes aux différentes températures entre 0° et 200°.

Nous voyons par conséquent que les chaleurs dégagées dans les combinaisons chimiques ne sont pas généralement constantes : elles varient avec l'état physique des corps, et la température ; ces quantités ne sont comparables que quand les corps se trouvent dans les mêmes conditions. On ne peut comparer la chaleur de combinaison de Cl, et H gazeux pour former HCl gazeux, avec la chaleur de combinaison de I solide avec H gazeux pour former HI gazeux. Avant de faire la comparaison, il faut ramener les corps à des conditions auxquelles cette comparaison soit possible. M. Berthelot croit y arriver par une élévation suffisante de température, à laquelle les corps qui entrent en combinaison, et le produit de cette combinaison, se rapprochent de l'état de gaz parfait. La chaleur spécifique moléculaire des gaz simples rapportés aux formules H^2, Az^2, O^2, et à deux volumes est la même et égale 6,85. Les gaz composés, se rapprochant de l'état de gaz parfaits, possèdent également des chaleurs spécifiques égales à la somme de celles des gaz simples qui les composent. A partir de la température où un

gaz est arrivé à l'état de gaz parfait, sa chaleur moléculaire doit devenir indépendante de la température et égale à la somme des chaleurs moléculaires des gaz composants, $\Sigma c = \Sigma c'_1$, et la formule générale deviendra $Q_T = Q_t$, parce que, dans la formule $Q_T = Q_t + U - V$, U sera devenu égal à V. M Berthelot appelle « chaleur atomique (moléculaire) de combinaison, » la chaleur dégagée à la température, à laquelle les composants et les composés peuvent être regardés comme des gaz parfaits, et à laquelle cette chaleur est indépendante d'un nouvel accroissement de température.

Il suit de ce qui a été dit, que la chaleur de combinaison dégagée ou absorbée dans une réaction chimique se réduit à deux termes :

α. La chaleur moléculaire de combinaison provenant du seul effet des affinités chimiques mises en jeu dans des conditions comparables, c'est-à-dire quand les corps sont à l'état de gaz parfaits.

β. La chaleur provenant de changements d'état, de chaleur spécifique, ou de modifications physiques des corps. Cette seconde cause fait que les quantités de chaleurs dégagées ou absorbées dans une seule et même réaction varient suivant les circonstances.

Il faut évidemment ramener aux chaleurs moléculaires de combinaison la chaleur que l'on veut comparer dans les réactions chimiques. Malheureusement, cette chaleur ne peut être que rarement déterminée, et représente une définition idéale toutes les fois que les corps qui entrent en réaction, ne peuvent sans décomposition exister à l'état de gaz parfaits. Un autre moyen de ramener les corps qui entrent en réaction à un état comparable, c'est de produire un abaissement de température tel que tous les corps prennent l'état solide; l'équation reviendrait dans ce cas à $Q_t = Q_T + (\Sigma c_1 - \Sigma c)(T - t)$, et on peut admettre comme approximation, dans le cas de dégagement considérable de chaleur, que les chaleurs spécifiques varient peu, et que, par conséquent, toutes les fois que les corps mis en réaction sont solides dans le système final et initial, les réactions chimiques peuvent être regardées comme comparables. Les comparaisons seraient tout à fait rigoureuses, si le 0° absolu pouvait être réalisé ; c'est là un état limite tout aussi important que l'état de gaz parfait, mais impossible à réaliser, même d'une manière approximative dans nos expériences.

Mais en dehors de ces cas, où les réactions sont comparables pour tous les corps, il y a des groupes de corps, de fonctions chi-

miques analogues qui, dans le cas de réactions analogues exécutées dans les mêmes conditions, donnent des dégagements de chaleurs comparables entre eux, et pour les groupes en question. La formation des sels solubles à l'aide d'acides et de bases solubles en est un exemple : MM. Favre et Silbermann ont montré que ces quantités de chaleur diffèrent peu pour les différents acides et bases, quand ils sont dissous de manière à ce qu'une nouvelle quantité d'eau ajoutée à la dissolution ne produise plus de dégagement de chaleur ; dans ces conditions de désagrégation moléculaire, les différences entre le gaz ammoniac, la baryte caustique et la potasse, par exemple, disparaissent, et les corps ainsi dissous se trouvent ramenés à des états presque comparables.

Mais les quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels ainsi dissous est très-différente de la chaleur de combinaison moléculaire correspondant à leur formation dans les conditions ordinaires.

M. Berthelot applique ensuite les considérations théoriques que nous avons exposées d'une manière abrégée au calcul des quantités de chaleur dégagées dans la formation de composés organiques. Comme la formation des corps organiques se fait généralement d'une manière trop lente pour qu'il soit possible de mesurer d'une manière directe la quantité de chaleur dégagée dans ces réactions, il a fallu prendre pour cela un moyen détourné. M. Berthelot explique par un exemple la méthode dont il s'est servi pour calculer ces quantités de chaleur en utilisant pour cela les chaleurs de combustion trouvées par les expériences de Dulong, Andrews, Favre, Silbermann, restées jusqu'à présent sans valeur théorique. Supposons que nous ayons à calculer la chaleur dégagée dans la formation du gaz des marais,

$C+H^4=CH^4$. Cette quantité de chaleur peut être calculée quand on connaît la chaleur de combustion du carbone, de H et enfin du gaz des marais, nombres que nous ont donnés les expériences de MM. Favre et Silbermann.

Prenons C, H^4, O^4 à 0° et à l'état que nous connaissons à ces corps. On peut changer ce système en $2H^2O$ et CO^2 de deux manières différentes : *a*. on combine directement C à O^2 et H^4 à O^2 pour former CO^2 et $2H^2O$. Les chaleurs de combustion moléculaire (l'expérience directe nous les donne rapportées à l'unité de poids et nous les multiplierons par les poids moléculaires des corps mis en

gaz est arrivé à l'état de gaz parfait, sa chaleur moléculaire doit devenir indépendante de la température et égale à la somme des chaleurs moléculaires des gaz composants, $\Sigma c = \Sigma c'_1$, et la formule générale deviendra $Q_T = Q_t$, parce que, dans la formule $Q_T = Q_t + [-]$. U sera devenu égal à V. M Berthelot appelle « chaleur atomique (moléculaire) de combinaison, » la chaleur dégagée à la température à laquelle les composants et les composés peuvent être regardés comme des gaz parfaits, et à laquelle cette chaleur est indépendante d'un nouvel accroissement de température.

Il suit de ce qui a été dit, que la chaleur de combinaison dégagée ou absorbée dans une réaction chimique se réduit à deux termes

α. La chaleur moléculaire de combinaison provenant du seul effet des affinités chimiques mises en jeu dans des conditions comparables, c'est-à-dire quand les corps sont à l'état de gaz parfaits

β. La chaleur provenant de changements d'état, de chaleur spécifique, ou de modifications physiques des corps. Cette seconde cause fait que les quantités de chaleurs dégagées ou absorbées dans une seule et même réaction varient suivant les circonstances.

Il faut évidemment ramener aux chaleurs moléculaires de combinaison la chaleur que l'on veut comparer dans les réactions chimiques. Malheureusement, cette chaleur ne peut être que rarement déterminée, et représente une définition idéale toutes les fois que les corps qui entrent en réaction, ne peuvent sans décomposition exister à l'état de gaz parfaits. Un autre moyen : ramener les corps qui entrent en réaction à un état comparable, c'est de produire un abaissement de température tel que tous les corps prennent l'état solide; l'équation reviendrait dans ce cas $Q_t = Q_T + (\Sigma c_1 - \Sigma c)(T - t)$, et on peut admettre comme approximation, dans le cas de dégagement considérable de chaleur, que les chaleurs spécifiques varient peu, et que, par conséquent toutes les fois que les corps mis en réaction sont solides dans le système final et initial, les réactions chimiques peuvent être regardées comme comparables. Les comparaisons seraient tout à fait rigoureuses, si le 0° absolu pouvait être réalisé ; c'est là un cas limite tout aussi important que l'état de gaz parfait, mais impossible à réaliser, même d'une manière approximative dans les expériences.

Mais en dehors de ces cas, où les réactions sont comparables pour tous les corps, il y a des groupes de corps, de fonctions ch-

miques analogues qui, dans le cas de réactions analogues exécutées dans les mêmes conditions, donnent des dégagements de chaleurs comparables entre eux, et pour les groupes en question. La formation des sels solubles à l'aide d'acides et de bases solubles en est un exemple : MM. Favre et Silbermann ont montré que ces quantités de chaleur diffèrent peu pour les différents acides et bases, quand ils sont dissous de manière à ce qu'une nouvelle quantité d'eau ajoutée à la dissolution ne produise plus de dégagement de chaleur ; dans ces conditions de désagrégation moléculaire, les différences entre le gaz ammoniac, la baryte caustique et la potasse, par exemple, disparaissent, et les corps ainsi dissous se trouvent ramenés à des états presque comparables.

Mais les quantités de chaleur dégagées dans la formation des sels ainsi dissous est très-différente de la chaleur de combinaison moléculaire correspondant à leur formation dans les conditions ordinaires.

M. Berthelot applique ensuite les considérations théoriques que nous avons exposées d'une manière abrégée au calcul des quantités de chaleur dégagées dans la formation de composés organiques. Comme la formation des corps organiques se fait généralement d'une manière trop lente pour qu'il soit possible de mesurer d'une manière directe la quantité de chaleur dégagée dans ces réactions, il a fallu prendre pour cela un moyen détourné. M. Berthelot explique par un exemple la méthode dont il s'est servi pour calculer ces quantités de chaleur en utilisant pour cela les chaleurs de combustion trouvées par les expériences de Dulong, Andrews, Favre, Silbermann, restées jusqu'à présent sans valeur théorique. Supposons que nous ayons à calculer la chaleur dégagée dans la formation du gaz des marais,

$C+H^4=CH^4$. Cette quantité de chaleur peut être calculée quand on connaît la chaleur de combustion du carbone, de H et enfin du gaz des marais, nombres que nous ont donnés les expériences de MM. Favre et Silbermann.

Prenons C, H^4, O^4 à 0° et à l'état que nous connaissons à ces corps. On peut changer ce système en $2H^2O$ et CO^2 de deux manières différentes : *a*. on combine directement C à O^2 et H^4 à O^2 pour former CO^2 et $2H^2O$. Les chaleurs de combustion moléculaire (l'expérience directe nous les donne rapportées à l'unité de poids et nous les multiplierons par les poids moléculaires des corps mis en

respond à une combinaison plus intime des éléments composants. En effet, dans le cas en question, l'éther méthyl-formique peut être aisément transformé en acide formique et alcool méthylique, tandis que l'acide acétique présente une beaucoup plus grande stabilité. M. Berthelot en conclut que l'acide acétique est un principe unitaire, et l'éther formique un principe secondaire, en comprenant sous la première dénomination les combinaisons plus stables et plus intimes que celles auxquelles il applique la seconde dénomination. Le même fait s'observe pour les éthers formiques de tous les alcools comparés aux acides qui leur sont isomères, ainsi que généralement pour les acides $C^nH^{2n}O$ comparés aux éthers isomères.

Par exemple : L'acide butyrique dégage en brûlant 497000 calories, l'éther acétique 553000 calories.

Acide caproïque.	812000
Ether méthyl-valérique. .	856000

Généralement, plus une combinaison est stable, plus la chaleur dégagée dans la formation est grande. Le composé formé dans ces conditions a une densité et un point d'ébullition supérieurs à celui de son isomère.

M. Berthelot observe avec raison que les transformations réciproques des corps isomères se rattachent aux notions les plus générales de mécanique chimique ; il se dégage de la chaleur 1° lorsque plusieurs molécules se réunissent pour former un polymère ; 2° lorsqu'un composé secondaire se transforme en un composé unitaire. En dernier lieu, M. Berthelot applique les principes que nous venons d'énoncer à l'étude de la formation des différentes séries de corps organiques, étude du plus haut intérêt, dans laquelle les limites de cet ouvrage ne nous permettent naturellement pas de le suivre.

Volume atomique. On a donné le nom de volume atomique au quotient du poids atomique d'un corps par sa densité. Il est évident que s'il n'y avait aucun vide entre les atomes, on aurait ainsi le volume de l'atome lui-même. En réalité, il n'en est pas ainsi, puisque les corps renferment des vides considérables ; mais comme le vide qui existe autour des atomes de même nature est constant dans les mêmes conditions, le quotient dont nous parlons exprime encore une relation constante ; il représente la por-

tion de l'espace occupé par un atome donné, en y comprenant le vide qui entoure toujours cet atome.

En comprenant ainsi le volume atomique, on peut aisément comprendre qu'un même corps ait des volumes atomiques différents, suivant les combinaisons dans lesquelles il entre et la place qu'il y occupe. Il est, en effet, parfaitement concevable que les atomes d'oxygène, je suppose, soient plus ou moins éloignés entre eux et plus ou moins éloignés des atomes des autres corps, suivant le rôle qu'ils jouent dans les composés.

Aujourd'hui que les mots atomes et molécules ont reçu des acceptions bien distinctes, il est nécessaire aussi de distinguer le volume atomique du volume moléculaire, ce dernier étant le quotient, non plus du poids atomique, mais du poids moléculaire par la densité.

Pour comparer entre eux les volumes moléculaires des divers composés, il faut autant que possible prendre les corps dans des conditions semblables. Lorsqu'il s'agit des liquides, on doit les rapporter à des températures où ils aient la même tension de vapeur, c'est-à-dire au point d'ébullition.

Pour déterminer le volume moléculaire d'un liquide, il faut donc connaître : 1° son point d'ébullition; 2° sa densité à une basse température; 3° son coefficient de dilatation, depuis la température où sa densité a été déterminée, jusqu'à celle où il bout.

M. Kopp a déterminé les volumes moléculaires d'un grand nombre de substances organiques en les rapportant tous à celui de l'eau $=\frac{18}{1}=18$; il a reconnu : 1° que les volumes moléculaires des composés homologues différant par $n\mathrm{CH}^2$, diffèrent entre eux par n fois une constante qui est égale, terme moyen, à 22;

2° Que les volumes moléculaires des composés isomères sont identiques (au moins lorsque ces isomères peuvent être dérivés du même type);

3° Que le remplacement de H^2 par O ne paraît pas modifier le volume moléculaire;

4° Que la substitution de C à H^2 dans une combinaison ne donne lieu à aucun changement dans le volume moléculaire.

Partant des données qui précèdent, M. Kopp a calculé les volumes atomiques de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone dans les combinaisons.

De ce fait que la substitution de C à H^2 ne fait pas varier le volume moléculaire, il a tiré la conclusion que C occupe le même espace que H^2.

Sachant, d'ailleurs, que le volume spécifique de CH^2 est 22, il en a conclu que le volume atomique de C est $\frac{22}{2} = 11$, et le volume atomique de H, $\frac{22}{2+2} = 5,5$.

Puis il a cherché le volume atomique de l'oxygène de substitution, en comparant le volume moléculaire d'une aldéhyde ou d'une acétone à celui de l'hydrocarbure correspondant. Ainsi, si du volume moléculaire de l'aldéhyde C^2H^4O (56,0 — 56,9), on soustrait le volume moléculaire de l'éthylène C^2H^4 (44), il reste pour le volume occupé par l'oxygène 56 — 44 = 12.

En calculant de même le volume atomique de l'oxygène de substitution à l'aide de beaucoup de corps, il a trouvé des valeurs qui oscillent entre 12,0 et 12,9 ; il a pris pour terme moyen le nombre 12,2.

Pour déterminer le volume atomique de l'oxygène typique, il a retranché 11, c'est-à-dire le volume atomique de H^2, du nombre 18,8, qui représente le volume moléculaire de l'eau bouillante. La différence 7,8 représente le volume atomique de l'oxygène typique.

A l'aide de ces nombres, M. Kopp parvient à calculer le volume moléculaire d'une combinaison organique non azotée $C^aH^b(O)^cO^d$ en multipliant les exposants a, b, c, d par les volumes atomiques respectifs des corps dont ils surmontent les symboles. Ainsi, l'on aura : $a \times 11 + b \times 5,5 + c \times 12,2 + d \times 7,8 = V$; V étant le volume moléculaire du composé.

$(O)^c$ représente l'oxygène de substitution et O^d l'oxygène typique.

Gerhardt reprochait à ce calcul d'être arbitraire, un même corps pouvant posséder plusieurs formules rationnelles; mais si l'on peut, en effet, faire varier les formules rationnelles d'un corps pour en exprimer clairement les réactions, on ne peut faire que l'oxygène typique devienne oxygène de substitution et *vice versâ*. Or, dès aujourd'hui, pour un grand nombre de corps (acides et alcools), nous savons distinguer sûrement l'oxygène typique de l'oxygène substitué.

Pour d'autres corps la distinction est moins facile à établir, mais de ce que la formule de M. Kopp ne pourrait être appliquée

qu'aux composés les mieux connus, ce ne serait pas une raison pour la rejeter; ce serait une raison, bien plutôt, pour la faire servir à déterminer ce qui est ou n'est pas oxygène typique dans les corps pour lesquels cette question est encore litigieuse.

Il est clair que connaissant le volume moléculaire d'un corps, on peut en déduire sa densité; en effet, si $V = \frac{P}{D}$, $D = \frac{P}{V}$, on pourrait aussi s'aider du volume moléculaire pour fixer le poids moléculaire; on a, en effet : $VD = P$.

Indices de réfraction. M. Landolt a déterminé, par des méthodes très-précises, les indices de réfraction et la densité d'un grand nombre de corps, relativement aux trois raies $H\alpha$, $H\beta$ et $H\gamma$ du spectre de l'hydrogène; il a calculé en outre les valeurs $\frac{n-1}{d}$ où n est l'indice de réfraction, et d la densité prise à la même température que cet indice. On a donné à cette valeur le nom d'*énergie réfractive spécifique*, et à la valeur $\frac{n-1}{d}P$, où P représente le poids moléculaire de la substance, le nom d'*équivalent de réfraction*. Quant à la première, M. Landolt l'emploie de préférence à celle de Schrauf, $\frac{n^2-1}{d}$, à laquelle a été donné le nom de *pouvoir réfringent*.

Les substances sur lesquelles il a opéré sont : L'eau, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide œnanthylique, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool propylique, les alcools butylique et amylique de fermentation, l'acétate de méthyle, le formiate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, le butyrate de méthyle, le valérate de méthyle, le butyrate d'éthyle, le formiate d'amyle, le valérate d'éthyle, l'acétate d'amyle, le valérate d'amyle, l'aldéhyde, le valéral, l'acétone, l'oxyde d'éthyle, l'anhydride acétique, le glycol éthylénique, le diacétate d'éthylène, la glycérine, l'acide lactique de fermentation, le phénol, l'essence d'amandes amères, l'aldéhyde salicylique, le salicylate de méthyle, le benzoate de méthyle et le benzoate d'éthyle.

La première question que se soit posée M. Landolt est celle-ci : Le groupement des atomes dans les molécules exerce-t-il une influence sur le pouvoir réfringent, ou ce dernier dépend-il uniquement de

De ce fait que la substitution de C à H^2 ne fait pas varier le volume moléculaire, il a tiré la conclusion que C occupe le même espace que H^2.

Sachant, d'ailleurs, que le volume spécifique de CH^2 est 22, il en a conclu que le volume atomique de C est $\frac{22}{2} = 11$, et le volume atomique de H, $\frac{22}{2+2} = 5,5$.

Puis il a cherché le volume atomique de l'oxygène de substitution, en comparant le volume moléculaire d'une aldéhyde ou d'une acétone à celui de l'hydrocarbure correspondant. Ainsi, si du volume moléculaire de l'aldéhyde C^2H^4O (56,0 — 56,9), on soustrait le volume moléculaire de l'éthylène C^2H^4 (44), il reste pour le volume occupé par l'oxygène $56 - 44 = 12$.

En calculant de même le volume atomique de l'oxygène de substitution à l'aide de beaucoup de corps, il a trouvé des valeurs qui oscillent entre 12,0 et 12,9 ; il a pris pour terme moyen le nombre 12,2.

Pour déterminer le volume atomique de l'oxygène typique, il a retranché 11, c'est-à-dire le volume atomique de H^2, du nombre 18,8, qui représente le volume moléculaire de l'eau bouillante. La différence 7,8 représente le volume atomique de l'oxygène typique.

A l'aide de ces nombres, M. Kopp parvient à calculer le volume moléculaire d'une combinaison organique non azotée $C^aH^b(O)^cO^d$ et multipliant les exposants a, b, c, d par les volumes atomiques respectifs des corps dont ils surmontent les symboles. Ainsi, l'on aura : $a \times 11 + b \times 5,5 + c \times 12,2 + d \times 7,8 = V$; V étant le volume moléculaire du composé.

$(O)^c$ représente l'oxygène de substitution et O^d l'oxygène typique.

Gerhardt reprochait à ce calcul d'être arbitraire, un même corps pouvant posséder plusieurs formules rationnelles ; mais si l'on peut, en effet, faire varier les formules rationnelles d'un corps pour en exprimer clairement les réactions, on ne peut faire que l'oxygène typique devienne oxygène de substitution et *vice versâ*. Or, dès aujourd'hui, pour un grand nombre de corps (acides et alcools), nous savons distinguer sûrement l'oxygène typique de l'oxygène substitué.

Pour d'autres corps la distinction est moins facile à établir, mais de ce que la formule de M. Kopp ne pourrait être appliquée

CORPS MÉTAMÈRES

FORMULES.	NOMS DES CORPS.	DENSITÉ = d.	INDICE DE RÉFRACTION $\mu\alpha = n$.	ÉNERGIE RÉFRACT. SPÉCIF. $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$	ÉQUIVALENT DE RÉFRACTION $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ P
$C^3H^6O^2$ P = 74	Acide propionique. . . .	0.9963	1.3846	0.3860	28.57
	Acétate de méthyle. . .	0.9053	1.3592	0.3967	29.36
	Formiate d'éthyle. . . .	0.9078	1.3580	0.3944	29.18
$C^4H^8O^2$ P = 88	Acide butyrique.	0.9610	1.3955	0.4116	36.22
	Acétate d'éthyle.	0.9021	1.3707	0.4110	36.17
$C^5H^{10}O^2$ P = 102	Acide valérique.	0.9313	1.4022	0.4319	44.05
	Butyrate de méthyle. . .	0.8976	1.3869	0.4311	43.97
$C^6H^{12}O^2$ P = 116	Acide caproïque. . . .	0.9252	1.4116	0.4449	51.61
	Valérate de méthyle. . .	0 8809	1.3927	0.4458	51.71
	Butyrate d'éthyle. . . .	0.8906	1.3940	0.4424	51.32
	Formiate d'amyle. . . .	0.8816	1.3959	0.4491	52.09
$C^7H^{14}O^2$ P = 130	Acide œnanthylique. . .	0.9175	1.4192	0.4569	59.40
	Valérate d'éthyle. . . .	0 8674	1.3950	0.4534	59.20
	Acétate d'amyle.	0.8574	1.4017	0.4685	60.90
$C^4H^{10}O$ P = 74	Alcool butylique. . . .	0.8074	1.3940	0.4879	36.11
	Oxyde d'éthyle.	0.7166	1.3511	0.4900	36.26

CORPS POLYMÈRES

FORMULES.	NOMS DES CORPS.	DENSITÉ = d	INDICE DE RÉFRACTION $\mu\alpha = n$.	ÉNERGIE RÉFRACT. SPÉCIF. $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$	ÉQUIVALENT DE RÉFRACTION $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ P
$C^2H^4O = 44$	Aldéhyde.	0.7810	1.3298	0.4222	18.58
$C^4H^8O^2 = 88$	Acide butyrique. . .	0.9610	1.3955	0.4116	36.22
$C^3H^6O = 58$	Acétone.	0.7931	1.3572	0.4503	26.12
$C^6H^{12}O^2 = 116$	Acide caproïque. . .	0.9252	1.4116	0.4409	51.61
$C^5H^{10}O = 86$	Valéral.	0.7995	1.3861	0.4830	41.54
$C^{10}H^{20}O^2 = 172$	Valérate d'amyle. . .	0.8581	1.4098	0.4775	82.14

On voit, à l'inspection de ce tableau, que les corps métamères, quoique offrant des différences notables dans leur indice de réfraction Hα, et dans leur densité d, en offrent très-peu dans leur énergie réfractive spécifique $\frac{n-1}{d}$ et dans leur équivalent de réfraction

la composition centésimale, et est-il tout à fait indépendant de la constitution intime du corps ?

Déjà MM. Bequerel, Cahours, Deville et Delffs avaient trouvé que des corps métamères, ayant des densités très-voisines, ont aussi des indices de réfraction à peu près égaux. Schrauf avait été plus loin et avait remarqué que le pouvoir réfringent des corps métamères ou polymères, calculé d'après la formule $\frac{n^2-1}{d}$, est égal pour tous les corps d'un même groupe, d'où il concluait que la composition centésimale, seule, exerce une influence sur cette valeur. Mais MM. Dale et Gladstone avaient trouvé plus tard que pour plusieurs corps isomères du groupe benzoïque, et pour plusieurs hydrocarbures polymères, les valeurs $\frac{n-1}{d}$ étaient exprimées par des nombres souvent identiques, mais souvent aussi fort éloignés ; ils en concluaient contrairement à l'opinion des auteurs précédemment cités, que suivant les cas, l'isomérie influe ou n'influe pas sur le pouvoir réfringent. Toutefois, les expériences sur lesquelles on s'appuyait n'étaient pas suffisantes pour établir les conclusions qu'on en déduisait. On ignorait, en effet, si les différences observées ne provenaient pas d'erreurs d'observation ou d'impuretés contenues dans les substances sur lesquelles on avait opéré.

Afin d'éliminer cette dernière cause d'erreur dans ses expériences, M. Landolt a opéré sur des substances obtenues par des modes de préparation différents, et a toujours trouvé que, quand la purification était bien faite, les différences, observées entre les diverses valeurs du pouvoir réfringent, ne dépassent pas 0,004.

Le tableau ci-dessous contient le résultat de ses recherches sur les corps métamères et polymères. P y indique le poids moléculaire.

Enfin, en mélangeant des quantités équivalentes d'essence d'amandes amères et d'acide formique, il a obtenu un liquide qui a la même composition centésimale que le salycilate de méthyle $C^8H^8O^3$.

Les résultats de ses recherches sur ces corps sont consignés dans le tableau suivant, où $\mu\alpha$, $\mu\beta$ et $\mu\gamma$ indiquent les indices de réfraction, correspondants aux trois lignes du spectre de l'hydrogène.

NOMS DES CORPS.	d	$\mu\alpha$	$\mu\beta$	$\mu\gamma$	$\frac{\mu\alpha-1}{d}$	$P\frac{\mu\alpha-1}{d}$
1 mol. d'acide acétique. .	1.0514	1.3699	1.3765	1.3802	1.3802	
1 mol. d'acide butyrique.	0.9610	1.3955	1.4025	1.4065		
Mélange.	0.9930	1.3851	1.3918	1.3956	0.3878	28.69
Acide propionique. . . .	0.9963	1.3846	1.3913	1.3951	0.3860	28.57
3 mol. d'alcool méthylique	0.7964	1.3279	1.3332	1.3362		
1 mol. d'alcool amylique..	0.8135	1.4057	1.4128	1.4169		
Mélange.	0.8058	1.3640	1.3700	1.3735	0.4528	20.85
Alcool éthylique.	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700	0.4501	20.70
2 mol. d'alcool éthylique..	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700		
1 mol. d'alcool amylique.	0.8135	1.4057	1.4128	1.4169		
Mélange.	0.8065	1.3822	1.3887	1.3925	0.4758	28.43
Alcool propylique.. . . .	0.8042	1.3794	1.3858	1.3895	0.4717	28 30
1 mol. d'alcool éthylique.	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700		
2 mol. d'alcool amylique.	0.8135	1.4057	1 4128	1.4169		
Mélange..	0.8104	1 3961	1.4028	1.4068	0.4887	36.47
Alcool butylique.	0.8074	1.3940	1.4007	1.4045	0.4879	36.41
1 mol. d'acide propionique	0.9963	1.3846	1.3913	1.3951		
1 molécule d'eau.	1.0000	1.3311	1.3371	1.3404		
Mélange..	1.0220	1.3856	1.3925	1.3964	0.3775	34.71
1 mol. d'alcool éthylique.	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700		
1 mol. d'acide formique..	1.2211	1.3693	1.3764	1 3804		
Mélange..	0.9602	1.3610	1.3675	1.3710	0.3760	34.59
1 mol. d'alcool méthylique	0.7964	1.3279	1.3332	1.3362		
1 mol. d'acide acétique. .	1 0514	1 3699	1.3765	1.3802		
Mélange.	0.9606	1 3594	1.3656	1.3692	0.3741	34.42
Glycérine..	1.2615	1.4706	1.4785	1.4828	0.3751	34.52
1 mol. d'aldéhyde benzoïq.	1.0474	1.5391	1.5624	1.5775		
1 mol. d'acide formique..	1.2211	1.3693	1.3764	1.3804		
Mélange.	1.0876	1.4900	1.5089	1.5210	0.4505	68.48
Salicylate de méthyle. . .	1.1824	1.5302	1.5521	7.5672	0.4484	68.16

Ce tableau montre que l'énergie réfractive spécifique $\frac{n-1}{d}$ et l'équivalent de réfraction $\frac{n-1}{d}$ P sont à peu près les mêmes pour les combinaisons définies et pour les mélanges de même composition. Toutefois la valeur $\frac{n-1}{d}$ est un peu plus forte pour les mélanges que pour les combinaisons. Il n'y a pas entre eux identité complète, mais seulement grande approximation. On arrive donc ici comme dans l'étude des corps isomères à cette conclusion, que la structure moléculaire exerce une influence, mais une influence très-petite sur le pouvoir réfringent.

Séries homologues.

M. Berthelot, le premier, s'est occupé de la modification que subit le pouvoir réfringent $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$, lorsqu'on passe d'un terme à l'autre dans une même série homologue. Les expériences sur lesquelles il s'est appuyé sont peu nombreuses ; il est arrivé toutefois à cette conclusion que les corps qui diffèrent par $n CH^2$ donnent une différence de $n 18$ dans la grandeur de $\frac{n^2-1}{d}$ P. Schrauf, de son côté, a essayé de prouver, en interprétant les observations de Delffs, que, dans la série $C^nH^{2n}O^2$, l'équivalent de réfraction $\frac{n^2-1}{d}$ P d'un terme quelconque est égal à la moyenne des équivalents de réfraction de deux termes également éloignés de ce terme moyen, l'un en deçà, l'autre au delà, et que, par conséquent, dans les séries homologues, les propriétés optiques varient sériairement. MM. Dale et Gladstone, qui se sont également occupés de cette question, se sont bornés à exposer que la valeur $\frac{n-1}{d}$ augmente lorsque CH^2 s'accumule dans les molécules.

M. Landolt, à son tour, a repris la question, et l'on peut déduire de ses expériences :

1° Que généralement l'augmentation du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène amène un accroissement de l'indice de réfraction. Mais que parfois c'est l'inverse qui arrive. Ainsi le ben-

Enfin, en mélangeant des quantités équivalentes d'essence d'amandes amères et d'acide formique, il a obtenu un liquide qui a la même composition centésimale que le salycilate de méthyle $C^8H^8O^3$.

Les résultats de ses recherches sur ces corps sont consignés dans le tableau suivant, où $\mu\alpha$, $\mu\beta$ et $\mu\gamma$ indiquent les indices de réfraction, correspondants aux trois lignes du spectre de l'hydrogène.

NOMS DES CORPS.	d	$\mu\alpha$	$\mu\beta$	$\mu\gamma$	$\frac{\mu\alpha-1}{d}$	$P\frac{\mu\alpha-1}{d}$
1 mol. d'acide acétique. .	1.0514	1.3699	1.3765	1.3802	1.3802	
1 mol. d'acide butyrique.	0.9610	1.3955	1.4025	1.4065		
Mélange.	0.9950	1.3851	1.3918	1.3956	0.3878	28.69
Acide propionique. . . .	0.9963	1.3846	1.3913	1.3951	0.3860	28.57
3 mol. d'alcool méthylique	0.7964	1.3279	1.3332	1.3362		
1 mol. d'alcool amylique..	0.8135	1.4057	1.4128	1.4169		
Mélange.	0.8058	1.3640	1.3700	1.3735	0.4528	20.85
Alcool éthylique.	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700	0.4501	20.70
2 mol. d'alcool éthylique..	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700		
1 mol. d'alcool amylique.	0.8135	1.4057	1.4128	1.4169		
Mélange.	0.8065	1.3822	1.3887	1.3925	0.4758	28.45
Alcool propylique.. . . .	0.8042	1.3794	1.3858	1.3895	0.4717	28 30
1 mol. d'alcool éthylique.	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700		
2 mol. d'alcool amylique.	0.8135	1.4057	1 4128	1.4169		
Mélange..	0.8104	1 3961	1.4028	1.4068	0.4887	36.47
Alcool butylique.	0.8074	1.3940	1.4007	1.4045	0.4879	36.11
1 mol. d'acide propionique	0.9963	1.3846	1.3913	1.3951		
1 molécule d'eau.	1.0000	1.3311	1.3371	1.3404		
Mélange..	1.0220	1.3856	1.3925	1.3964	0.3775	34.71
1 mol. d'alcool éthylique.	0.8011	1.3605	1.3667	1.3700		
1 mol. d'acide formique..	1.2211	1.3693	1.3764	1 3804		
Mélange..	0.9602	1.3610	1.3675	1.3710	0.3760	34.59
1 mol. d'alcool méthylique	0.7964	1.3279	1.3332	1.3362		
1 mol. d'acide acétique. .	1 0514	1 3699	1.3765	1.3802		
Mélange.	0.9606	1 3594	1.3656	1.3692	0.3741	34.42
Glycérine..	1.2615	1.4706	1.4785	1.4828	0.3751	34.32
1 mol. d'aldéhyde benzoïq.	1.0474	1.5391	1.5624	1.5775		
1 mol. d'acide formique..	1.2211	1.3693	1.3764	1.3804		
Mélange.	1.0876	1.4900	1.5089	1.5210	0.4505	68.48
Salicylate de méthyle. . .	1.1824	1.5302	1.5521	7.5672	0.4484	68.16

l'indice de réfraction diminuent à mesure que le nombre de C s'élève, que l'énergie réfractive spécifique $\frac{n-1}{d}$ n'obéit à aucune loi régulière et simple, mais que l'équivalent de réfraction $\frac{n-1}{d}$P s'accroît pour chaque C en plus, d'une quantité à peu près égale.

Pour les corps qui diffèrent par nH^2, la densité, l'indice de réfraction et l'énergie réfractive spécifique $\frac{n-1}{d}$ croissent constamment avec l'augmentation du nombre de H^2, et il en est de même de l'équivalent de réfraction $\frac{n-1}{d}$ P.

Enfin, chaque addition de O amène une élévation de la densité et de l'indice de réfraction, une diminution de la valeur $\frac{n-1}{d}$ et un accroissement à peu près régulier de la valeur $\frac{n-1}{d}$ P.

Les résultats utiles sont fournis par la modification de l'équivalent de réfraction $\frac{n-1}{d}$ P, qui, par l'addition de chaque élément, s'élève d'une quantité déterminée dépendant en partie de la constitution de la substance. On a vu, en effet, que deux groupes de corps, qui diffèrent entre eux par un même nombre d'atomes de même nature, offrent des différences d'équivalent de réfraction presque égales quand ils dérivent du même type. Ainsi, pour chaque addition de C, la différence est de 5.41 à 5.43, lorsque les deux corps que l'on compare sont monatomiques, et dérivent l'un du type eau $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, et l'autre du type hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, comme cela a lieu pour l'alcool méthylique $\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$ et l'hydrure d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$, l'alcool éthylique $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ et l'acétone $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$.

Les différences deviennent autres et varient entre 4.75 et 4.80 lorsque les composés mis en parallèle sont l'un monatomique et l'autre diatomique. Comme, par exemple, l'acide lactique $\left.\begin{matrix}C^3H^4O''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ et l'anhydride acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$; le glycol $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ et l'acide propionique $\left.\begin{matrix}C^3H^5O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Ces observations s'appliquent également bien aux corps qui diffèrent, non par nC, mais par nH² ou par nO. On voit que pour un même nombre de H² ou de O en plus ou en moins, les différences entre les équivalents de réfraction des corps monatomiques ne sont pas tout à fait les mêmes que celles des équivalents de réfraction des corps polyatomiques; de plus, avec les corps d'une grande réfrangibilité, on observe des irrégularités à cause de l'influence perturbatrice de la dispersion, influence que l'on peut diminuer en remplaçant l'indice de réfraction trouvé μ par l'indice déduit de la formule de Cauchy $\mu = \frac{A+B}{\lambda^2}$, sans qu'il soit possible cependant de la faire disparaître entièrement, la formule de Cauchy n'étant pas tout à fait exacte.

Indices de réfraction des éléments.

Puisque les équivalents de réfraction des corps dont les formules présentent une différence de nC, diffèrent eux-mêmes de n(4.75-5.43), et que les différences correspondantes à l'accroissement du nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène sont, pour nH²,n(2.66-2.12), et pour nO,n(3.24-2.45), soit en moyenne :

Pour chaque	C.	5.09	
—	H².	2.40	d'où pour chaque H — 1.20.
—	O.	2.85.	

Les nombres 5.09, 1.20 et 2.85 représentent respectivement les indices de réfraction du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

On peut encore arriver à ces nombres d'une autre manière :

Nous avons vu que l'addition de nCH² élève l'équivalent de réfraction de n7.60. Si de l'équivalent de réfraction des acides $C^nH^{2n}O^2$ qui peuvent être représentés par la formule $C^nH^{2n} + O^2$, on soustrait la valeur correspondante à nCH², il reste pour O² en moyenne le nombre 6, c'est-à-dire pour O le nombre 3.

Si, d'autre part, de l'équivalent de réfraction des alcools $C^nH^{2n+2}O$, on retranche les valeurs correspondantes à nCH² et à O, il reste 2.6 pour la valeur de H² ou 1,30 pour celle de H.

Enfin, l'équivalent de réfraction de CH², déduit de l'observation des séries homologues, étant 7.60, il suffit d'en retrancher celui de H², soit 2.60, pour avoir celui du carbone = 5. Landolt pense que ces derniers nombres sont les plus exacts, et il adopte conséquemment :

Pour l'équivalent de réfraction du carbone	. . . . .	5.00
— de l'hydrogène	. . . . .	1.30
— de l'oxygène	. . . . .	3.00

Il serait intéressant de savoir si les équivalents de réfraction des mêmes corps, considérés à l'état de liberté, seraient les mêmes que les précédents. Les données que nous avons sur ce point sont malheureusement peu certaines. Voici ce que l'on sait :

Pour le diamant, l'indice de réfraction pris par rapport au rayon rouge = 2.434... et la densité de ce corps = 3.55. Le poids atomique du carbone étant égal à 12, on tire de ces nombres :

$$\frac{n-1}{d} P = \frac{2,434-1}{3,55} .12 = 4,85$$

Pour l'hydrogène, l'indice de réfraction par rapport au rayon rouge est de 1,000138, d'après Dulong; et la densité, par rapport à l'eau = 0,0000898, enfin P = 1. On a donc :

$$\frac{n-1}{d} P = \frac{1,000138-1}{0,0000898} .1 = 1,54$$

Enfin, pour l'oxygène, l'indice est de 1.000272, la densité rapportée à l'eau = 0,001437 et le poids atomique 16, d'où :

$$\frac{n-1}{d} P = \frac{1,000272-1}{0,001437} .16 = 3,04.$$

Ces nombres étant très-voisins de ceux qui ont été déduits de l'étude des composés organiques, il est infiniment probable que l'équivalent de réfraction de ces éléments n'est pas modifié par l'état de liberté ou de combinaison.

Calcul des indices de réfraction des corps répondant à la formule $C^nH^mO^x$

d'après les indices de leurs éléments constituants.

Déjà Grailich, Waifs, Hoek, Schrauf et d'autres ont donné des formules qui permettent de calculer l'indice de réfraction d'un mélange de liquides, lorsqu'on connaît la composition centésimale en volume et la densité de ce mélange, ainsi que l'indice de réfraction de chacun des liquides dont le mélange est constitué. Biot et Arago avaient aussi donné la formule suivante, destinée à calculer l'indice de réfraction des gaz mélangés :

$$\frac{N^2-1}{D} P = \frac{n^2-1}{d} p + \frac{n^2_1-1}{d} p_1 \ldots\ldots + \frac{n^2_n-1}{d_n} p_n$$

Ces observations s'appliquent également bien aux corps qui diffèrent, non par nC, mais par nH² ou par nO. On voit que pour un même nombre de H² ou de O en plus ou en moins, les différences entre les équivalents de réfraction des corps monatomiques ne sont pas tout à fait les mêmes que celles des équivalents de réfraction des corps polyatomiques; de plus, avec les corps d'une grande réfrangibilité, on observe des irrégularités à cause de l'influence perturbatrice de la dispersion, influence que l'on peut diminuer en remplaçant l'indice de réfraction trouvé μ par l'indice déduit de la formule de Cauchy $\mu = \frac{A+B}{\lambda^2}$, sans qu'il soit possible cependant de la faire disparaître entièrement, la formule de Cauchy n'étant pas tout à fait exacte.

Indices de réfraction des éléments.

Puisque les équivalents de réfraction des corps dont les formules présentent une différence de nC, diffèrent eux-mêmes de n(4.75-5.43), et que les différences correspondantes à l'accroissement du nombre d'atomes d'hydrogène et d'oxygène sont, pour nH²,n(2.66-2.12), et pour nO,n(3.24-2.45), soit en moyenne :

Pour chaque	C.	5.09	
—	H².	2.40	d'où pour chaque H — 1.20.
—	O.	2.85.	

Les nombres 5.09, 1.20 et 2.85 représentent respectivement les indices de réfraction du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

On peut encore arriver à ces nombres d'une autre manière :

Nous avons vu que l'addition de nCH² élève l'équivalent de réfraction de n7.60. Si de l'équivalent de réfraction des acides $C^nH^{2n}O^2$ qui peuvent être représentés par la formule $C^nH^{2n} + O^2$, on soustrait la valeur correspondante à nCH², il reste pour O² en moyenne le nombre 6, c'est-à-dire pour O le nombre 3.

Si, d'autre part, de l'équivalent de réfraction des alcools $C^nH^{2n+2}O$, on retranche les valeurs correspondantes à nCH² et à O, il reste 2.6 pour la valeur de H² ou 1,30 pour celle de H.

Enfin, l'équivalent de réfraction de CH², déduit de l'observation des séries homologues, étant 7.60, il suffit d'en retrancher celui de H², soit 2.60, pour avoir celui du carbone = 5. Landolt pense que ces derniers nombres sont les plus exacts, et il adopte conséquemment :

langes doivent aussi s'appliquer à celui des combinaisons, puisque aussi que M. Landolt l'a démontré, la valeur $\frac{n-1}{d}$ d'un liquide chimique dépend seulement de la formule brute et pas, ou à peu près pas, de la formule rationnelle.

L'équation devient alors :

$$\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}gm + \frac{n_1-1}{d_1}g_1m_1 + \frac{n_2-1}{d_2}g_2m_2 + \ldots\ldots\ldots$$

où

$$P = gm + g_1m_1 + g_2m_2 \ldots\ldots\ldots$$

etc.. le produit $\frac{n-1}{d}$ par le poids atomique peut être écrit :

$$\frac{N-1}{D}P = R; \quad \frac{n-1}{d}g = r; \quad \frac{n_1-1}{d_1}g_1 = r_1 \ldots$$

etc.

Lorsque les valeurs de r, r_1, r_2, c'est-à-dire les équivalents de réfraction des éléments sont connus, on peut en déduire la valeur R d'une combinaison contenant m atomes d'un premier élément, m_1 atomes d'un second et m_2 atomes d'un troisième. On a, en effet, $R = mr + m_1r_1 + m_2r_2$. Ce qui revient à dire que l'équivalent de réfraction du mélange $\frac{N-1}{D}P$ est égal à la somme des équivalents de réfraction des atomes constituants, c'est-à-dire se calcule absolument comme le poids moléculaire.

Les équivalents de réfraction calculés avec l'indice $\mu\alpha$ étant connus pour C, H et O, et étant égaux à 5 pour C, à 1,3 pour H et à 3 pour O, les équivalents de réfraction des liquides $C^nH^mO^x$ peuvent être calculés facilement. Ainsi pour l'alcool C^2H^6O, on a : L'équivalent de réfraction de $C^2H^6O = 2(5,00) + 6(1,30) + 1(3,00) = 20,80$, d'où l'on peut déduire N, d'après l'équation $N = 1 + \frac{RD}{P}$.

Ce calcul très-simple, qui peut servir à trouver d'une manière très-approchée l'indice de réfraction de beaucoup de liquides organiques, tant mono que polyatomiques, n'est plus applicable aux corps dont la réfrangibilité est considérable.

dans laquelle N est l'indice de réfraction du mélange, D sa densité, P son poids moléculaire, c'est-à-dire la moyenne des poids moléculaires de ses composants; et n, d, p, les valeurs correspondantes pour chacun des composants.

Pour être applicable aux liquides, cette formule doit devenir :

$$\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}p + \frac{n_1-1}{d_1}p_1 \ldots\ldots + \frac{n_n-1}{d_n}p_n.$$

Landolt a calculé les indices de réfraction de plusieurs mélanges, d'après l'équation : $N = \frac{1 + \frac{n-1}{d}p + \frac{n_1-1}{d_1}p_1}{p+p_1}$. N a été pris relativement à la ligne α du spectre de l'hydrogène. Les résultats ont toujours été fort approchés de ceux que fournit l'expérience. Ainsi que cela ressort du tableau suivant :

NOMS DES CORPS.	TROUVÉ.			CALCULÉ
	p	d	$\mu\alpha$	$\mu\alpha$
3 mol. d'alcool méthylique	96	0.7964	1.3279	
1 mol. d'alcool amylique.	88	0.8135	1.4057	
Mélange..	184	0.8038	1.3640	1.3644
2 mol. d'alcool éthylique.	92	0.8011	1.3605	
1 mol. d'alcool amylique.	88	0.8135	1.4057	
Mélange..	180	0.8065	1.3822	1.3821
1 mol. d'alcool éthylique.	46	0.8011	1.3605	
2 mol. d'alcool amylique.	176	0.8135	1.4057	
Mélange..	222	0.8104	1.3961	1.3960
1 mol. acide acétique. . .	60	1.0518	1.3706	
1 mol. acide butyrique. .	88	0.9310	1.3955	
Mélange.	148	0.9930	1.3850	1.3847
1 mol. d'alcool éthylique.	46	0.8011	1.3605	
1 mol. acide formique. .	46	1.2211	1.3693	
Mélange.	92	0.9602	1.3610	1.3612
1 mol. aldéhyde benzoïque	106	1.0474	1.5391	
1 mol. acide formique.. .	46	1.2211	1.3693	
Mélange.	152	1.0876	1.4900	1.4900

Ces règles applicables au calcul de l'indice de réfraction des mé-

Pour l'alcool ordinaire, $n = 1,3606$, $d = 0,8011$ et $\frac{n_1 - 1}{d_1} = 0,4501$.

Pour le premier mélange, N égalait $- 1,3822$, $D = 0,8065$ et $\frac{N - 1}{D} = 0,4738$.

Pour le deuxième mélange, N égalait $- 1,3961$, $D = 0,8104$ et $\frac{N - 1}{D} = 0,4887$.

Ces nombres nous donnent la quantité d'alcool amylique que renferment les deux mélanges, d'après les équations :

$$p = \frac{47,38 \quad - 45,01}{0,4987 - \ 0,4501} = 48,8$$

$$p_1 = \frac{48,87 \quad - 45,01}{0,4987 - \ 0,4501} = 79,3.$$

Si l'on soustrait ces deux nombres de 100 pour avoir, par différence, la proportion de l'alcool éthylique, on a finalement :

	Mel. I.		Mel. II.	
	COMPOSITION CALCULÉE.	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION CALCULÉE.	COMPOSITION VRAIE.
Alcool amylique..	48,8	48,9	79,4	79,3
Alcool éthylique..	51,2	51,1	20,6	20,7

Cette méthode analytique, excellente pour tous les cas où un mélange ne renferme que deux liquides, peut être encore étendue au cas où il en renferme trois; il suffit alors de prendre à la fois les indices de réfraction par rapport à plusieurs lignes. Mais alors les erreurs d'observations sont trop considérables, et les résultats de l'analyse cessent d'être exacts.

Toute restreinte qu'elle est, la méthode d'analyse optique que nous venons de décrire peut encore rendre de signalés services. Il faut avoir grand soin lorsqu'on veut l'employer de déterminer l'indice de réfraction et la densité à la même température pour un même liquide. Mais les indices de réfraction et la densité des divers liquides peuvent être pris à des températures variables, puisque la valeur $\frac{n - 1}{d}$ est constante.

Landolt a fait une série d'expériences destinées à voir quelle est l'influence des erreurs d'observation sur les résultats de l'analyse.

Analyse optique.

Landolt a trouvé qu'à l'aide de l'énergie réfractive spécifique $\frac{\mu\alpha - 1}{d}$ on peut déterminer la composition centésimale d'un liquide composé de deux et même de trois éléments.

Il a remarqué d'abord que la valeur $\frac{n-1}{d}$ se maintient constante quand la température augmente ou diminue, n diminuant en même temps que d.

Il a établi en outre que le rapport entre le pouvoir réfringent d'un mélange et celui de ses composants peut être exprimé par la formule $\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}p + \frac{n'-1}{d'}p'$, où p et p' indiquent les poids des composants exprimés en parties de $P =$ poids du mélange ; si donc la valeur $\frac{N-1}{D}$ d'un mélange est déterminée à une température quelconque, et que l'on connaisse $\frac{n-1}{d}$ et $\frac{n'-1}{d'}$, il est facile, quand le mélange ne renferme que deux liquides, d'en déterminer la proportion en centièmes, en faisant $P = 100$. On peut, en effet, poser les 3 équations :

1° $$\frac{N-1}{D}100 = \frac{n-1}{d}p + \frac{n'-1}{d'}(100-p)$$

2° $$p = \frac{100\left(\frac{N-1}{D} - \frac{n'-1}{d'}\right)}{\frac{n-1}{d} - \frac{n'-1}{d'}}$$

3° $$p' = 100 - p$$

Pour vérifier cette méthode, Landolt s'est servi des observations qui suivent. Les indices de réfraction ont été déterminés à 20° par rapport à la ligne rouge du spectre de l'hydrogène.

Un premier mélange a été fait, contenant : alcool ordinaire. 51,1
alcool amylique. 48,9

Et un second mélange qui renfermait : alcool éthylique. 20,7
et alcool amylique 79,3

Pour l'alcool amylique d'ailleurs $n = 1,4057$, $d = 0,8135$ et $\frac{n-1}{d} = 0,4987$.

FOLITION.	I	II	III	IV	V	VI	VII
Point d'ébullition. . . .	80°-90°	90°-100°	100°-110°	110°-120°	120°-130°	130°-131°	131°-132°
Quantité ou centièmes du produit recueilli.	23.5	22.5	12.5	7.0	9.0	5.5	18
n.	1.3680	1.3712	1.3781	1.3871	1.3983	1.4054	1.4075
d.	0.8005	0.8020	0.7995	0.8109	0.8060	0.8091	0.8094
$\frac{n-1}{d}$ . . .	0.4598	0.4628	0.4729	0.4774	0.4942	0.5011	0.5052
Alcool éthylique.	88.1	82.0	61.5	52.4	18.4	4.5	0.2
Alcool amylique.	11.9	18.0	38.5	47.6	81.6	95.5	99.8
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Cet exemple montre quels services peut rendre l'analyse optique dans l'étude des distillations fractionnées, elle peut aussi servir à déterminer en quelles quantités deux liquides se mêlent. Ainsi, en agitant de l'eau avec de l'éther, et séparant ensuite les deux couches, on a trouvé que la couche supérieure renfermait 95,9 parties d'éther et 4,1 parties d'eau ; tandis que dans la couche inférieure, il y avait 8,2 parties d'éther et 91,8 d'eau.

L'analyse optique peut encore servir aux études sur la diffusion, pourra-t-elle un jour servir à étudier les dissolutions des solides dans les liquides ? On ne peut l'affirmer encore, mais les travaux de M. Gladstone, relatifs à l'énergie réfractive spécifique $\frac{n-1}{d}$ du sel gemme solide ou en solution, permettent d'espérer une solution affirmative pour l'avenir.

Analyse optique des combinaisons.

La formule qui sert à analyser les mélanges est également applicable aux combinaisons, et doit donner des résultats d'autant plus rapprochés de la vérité, que le pouvoir réfringent des éléments est mieux connu. Comme la plupart des composés organiques sont ternaires, il est nécessaire de déterminer les indices de réfraction relativement aux trois lignes : rouge α, verte β et

Il a déterminé n et d à trois reprises et à des températures différentes pour un mélange de chloroforme et d'alcool, et pour chacun de ces liquides pris séparément. Il a obtenu ainsi pour l'équivalent de réfraction des trois liquides des nombres variables, mais assez rapprochés ; en combinant ces nombres, il a pu poser 27 équations. La quantité d'alcool trouvée en faisant une moyenne entre les résultats de ces 27 équations a été de 13,02, et la quantité vraie était de 13,11 ; la plus grande divergence pour l'alcool a été de 0,26, et la plus grande différence entre les diverses analyses a été de 0,32.

Cette méthode analytique donne des résultats d'autant plus sûrs, que les pouvoirs réfringents $\frac{n-1}{d}$ des deux liquides mélangés ont des valeurs plus éloignées ; elle donne en général des résultats assez exacts pour que les variations ne portent que sur la première décimale, exactitude qui n'est pas dépassée par les autres méthodes analytiques.

On a appliqué l'analyse optique à l'étude des produits d'une distillation fractionnée. Un mélange de 200 grammes d'alcool ordinaire et de 200 grammes d'alcool amylique, passant entre 130° et 132°, a été divisé par la distillation en 7 parties ; les indices de réfraction et les densités des liquides purs étaient :

	n	d	$\frac{n-1}{d}$
Pour l'alcool éthylique...	1,3620	0,7975	0,4539
— amylique...	1,4076	0,8099	0,5033

Les produits de la distillation ont fourni les résultats suivants : les poids des portions distillées sont exprimés en centièmes de la quantité totale.

Comme on le voit, les chiffres relatifs au carbone et à l'hydrogène sont assez exacts. La différence n'est grande que relativement à l'oxygène, et cela parce que le pouvoir réfringent de cet élément est mal connu.

La formule $\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n_1-1}{d_1} p_1 \ldots$, n'étant qu'une formule d'interpolation, ne peut servir que pour des corps de faible réfrangibilité.

Si l'on n'avait à analyser que des composés binaires, on pourrait y arriver en connaissant pour la combinaison et pour chaque élément l'indice de réfraction, relativement à une seule raie dans le cas de l'eau H^2O, le pouvoir réfringent de l'oxygène $\frac{n-1}{d}$ étant mal connu, on n'obtient que des résultats approximatifs : l'équation qui conduit à ces résultats est la suivante :

$$1,30160\,x + 0,17280\,(100 - x) = 33,111$$

où x est la quantité d'hydrogène. On trouve ainsi $x = 14$ pour 100, au lieu de 11,11 qui est la vérité.

Avec les hydrocarbures liquides, on obtient des chiffres plus rapprochés de la vérité.

Ainsi pour l'amylène, nous avons : $D = 0,6733$; $N\alpha = 1,37061$; et $\frac{N\alpha - 1}{D} = 0,55044$. Déterminant H par l'équation :

$$1,30160\,x + 0,42205\,(100 - x) = 55,044$$

nous trouvons :

	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION TROUVÉE.
C. . . .	85,7	85,4
H. . . .	14,3	14,6

La possibilité d'appliquer l'analyse optique aux combinaisons, donne des résultats d'autant plus exacts que le pouvoir réfringent des éléments est mieux connu. Ces pouvoirs réfringents n'étant connus jusqu'à ce jour qu'approximativement, il est évident que cette méthode analytique n'est encore que théorique. Mais outre qu'elle peut devenir applicable un jour, sa possibilité théorique montre entre le pouvoir réfringent et la composition des corps des relations d'une importance considérable.

FIN DU DEUXIÈME ET DERNIER VOLUME.

violette γ de l'hydrogène. On a pour C, H et O les valeurs suivantes :

	$\frac{n\alpha - 1}{d}$	$\frac{n\beta - 1}{d}$	$\frac{n\gamma - 1}{d}$
C.	0,42205	0,43093	0,43738
H.	1,30160	1,31610	1,31930
O.	0,17280	0,17596	0,17703

A l'aide de ces 9 constantes et des indices de réfraction $N\alpha$, $N\beta$ et $N\gamma$ d'un corps composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, dont la densité D est supposée connue, on peut calculer la composition centésimale de ce corps. Pour faire comprendre le mécanisme de ce calcul, posons d'abord : $100\,\frac{N\alpha - 1}{D} = A$; $100\,\frac{N\beta - 1}{D} = B$; $100\,\frac{N\gamma - 1}{D} = C$; appelons en outre x la proportion centésimale de carbone, y celle de l'hydrogène, et z celle de l'oxygène. Nous aurons :

$$0{,}42205\,x + 1{,}30160\,y + 0{,}17280\,z = A$$
$$0{,}43093\,x + 1{,}31610\,y + 0{,}17596\,z = B$$
$$0{,}43738\,x + 1{,}31930\,y + 0{,}17703\,z = C$$

équation d'où l'on peut tirer les valeurs des trois inconnues.

Les quelques exemples suivants montrent quel est le degré d'exactitude de cette méthode analytique :

Alcool éthylique. C^2H^6O. — $d = 0{,}8011$, $n\alpha = 1{,}36054$, $n\beta = 1{,}36665$ et $n\gamma = 1{,}36997$; d'où : $A = 45{,}005$; $B = 45{,}768$; $C = 46{,}183$; on déduit de ces nombres pour la composition de l'alcool en centièmes :

	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION TROUVÉE.
C. . . .	52,2	51,9
H. . . .	13,0	12,9
O. . . .	34,8	36,2
	100,0	101,0

Alcool amylique. — $d = 0{,}8135$; $n\alpha = 1{,}40573$; $n\beta = 1{,}41278$; $n\gamma = 1{,}41689$; d'où : $A = 49{,}874$; $B = 50{,}741$; $C = 51{,}246$; d'où enfin pour la composition centésimale :

	COMPOSITION VRAIE.	COMPOSITION TROUVÉE.
C. . . .	68,2	68,0
H. . . .	13,6	13,3
O. . . .	18,2	21,9
	100,0	103,0

SÉRIE GRASSE

HYDROCARBURES

Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n+2} 45
État naturel, préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 49
Nomenclature . . . . . *ib.*
ÉTUDE DES HYDROCARBURES C^nH^{2n+2} LES PLUS IMPORTANTS 50
Méthane. . . . . *ib.*
Éthane. 54
Pentanes isomériques. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n}. 56
Préparation 57
Propriétés. 59
Nomenclature 62
ÉTUDE DES HYDROCARBURES C^nH^{2n} LES PLUS IMPORTANTS. 63
Éthylène ou gaz oléfiant 64
Ethylidène. 65
Amylènes isomériques. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-2}. 67
Préparation 68
Propriétés. . . . . *ib.*
Nomenclature. 70
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-4} 71
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-6} . . . . . *ib.*

RADICAUX HYDROCARBONÉS

RADICAUX EN EUX-MÊMES. 72
Radicaux d'atomicité impaire . . . . . *ib.*
Radicaux d'atomicité paire. 73
ALCOOLS 74
ALCOOLS MONATOMIQUES. 75
ALCOOLS MONATOMIQUES PRIMAIRES. 76
Préparation 77
Propriétés. 78
Éthers des alcools primaires. 81
ÉTHERS CONTENANT DES RADICAUX ACIDES. . . . . *ib.*
Éthers simples. . . . . *ib.*
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 82
Éthers composés. . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Éthers composés formés par les acides polyatomiques 84
Propriétés des éthers composés. . . . . *ib.*

ÉTHERS NE RENFERMANT PAS DES RADICAUX ACIDES. 85
Éthers proprement dits . . . . . *ib.*
Préparation. . . . . *ib.*
Éthers mixtes. 87
Préparation. . . . . .
Propriétés des éthers proprement dits et des éthers mixtes. . . . . *ib.*
Preuves à l'appui de la formule actuelle de l'éther. 88
NOMENCLATURE DES ÉTHERS. 89

Alcools monatomiques primaires actuellement connus. . 90
ALCOOLS SATURÉS . . . . . *ib.*
Alcools normaux. . . . . *ib.*
Alcools non normaux 91
ALCOOLS NON SATURÉS. 92
Alcools de la série $C^nH^{2n}O$. . . . . *ib.*
Alcools de la série $C^nH^{2n-2}O$. . . . . *ib.*

Étude des alcools monatomiques primaires les plus importants. . . . . *ib.*
ALCOOL MÉTHYLIQUE. . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés. . . . . *ib.*
Appendice à l'alcool méthylique. 95
Chloroforme. . . . . *ib.*
Bromoforme. 97
Iodoforme. 98
ALCOOL ÉTHYLIQUE OU ORDINAIRE. . . . . *ib.*
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 100
Alcoométrie 102
Appendice à l'alcool éthylique. 104
Oxyde d'éthyle. . . . . *ib.*
ALCOOL PROPYLIQUE PRIMAIRE 106
ALCOOL BUTYLIQUE PRIMAIRE NORMAL. . . . . *ib.*
ALCOOL BUTYLIQUE PRIMAIRE NON NORMAL. 107
ALCOOL AMYLIQUE PRIMAIRE ET NORMAL. . . . . *ib.*
ALCOOL AMYLIQUE PRIMAIRE NON NORMAL. . . . . *ib.*
ALCOOL ALLYLIQUE. 110

ALCOOLS MONATOMIQUES SECONDAIRES. 111
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés. 113
Pseudo-alcools. 115

Alcools monatomiques secondaires actuellement connus. 116
Alcool isopropylique. 117

ALCOOLS MONATOMIQUES TERTIAIRES. 118
Triméthyl-carbinol. 119
Diméthyl-éthyl-carbinol. 120
Méthyl-diéthyl-carbinol . . . . . *ib.*
Propyl-diméthyl-carbinol . . . . . *ib.*
Diméthyl-isobutyl-carbinol . . . . . *ib.*
Propyl-diéthyl-carbinol . . . . . *ib.*

ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS 121
Glycols primaires 122
Hémi-isoglycols . . . . . *ib.*
Hémi-pseudoglycols . . . . . *ib.*
Isoglycols . . . . . *ib.*
Iso-pseudoglycols . . . . . *ib.*
Pseudo-glycols . . . . . *ib.*
Préparation 124
Propriétés 126
Glycols condensés 130
Préparation 131
Propriétés 132
Énumération des glycols connus 133
ALCOOLS TRIATOMIQUES OU GLYCÉRINES 136
Glycérine ordinaire 138
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 139
GLYCIDE 143
Glycérines condensées 146
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 147
Analogies entre les produits de condensation des glycols et des glycérines 148
Caractères de la glycérine ordinaire . . . . . *ib.*
NOMENCLATURE DES ÉTHERS DES GLYCOLS ET DE LA GLYCÉRINE 149
ALCOOLS TÉTRATOMIQUES 150
Érythrite . . . . . *ib.*
ALCOOLS PENTATOMIQUES . . . . . *ib.*
Pinite . . . . . *ib.*
Quercite . . . . . *ib.*
ALCOOLS HEXATOMIQUES 151
ALCOOLS HEXATOMIQUES 152
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés . . . . . *ib.*
Éthers de la mannite et de la dulcite 155
PREMIÈRES ALDÉHYDES DES ALCOOLS HEXATOMIQUES OU GLUCOSES 156
Étude des principaux alcools hexatomiques 159
MANNITE . . . . . *ib.*
Mannitane 163
Mannide . . . . . *ib.*
DULCITE 164
Étude des glucoses 165
GLUCOSE . . . . . *ib.*
LÉVULOSE 168
MALTOSE 169

ÉTHERS NE RENFERMANT PAS DES RADICAUX ACIDES 85
Éthers proprement dits . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Éthers mixtes 87
Préparation . . . . . .
Propriétés des éthers proprement dits et des éthers mixtes . . . . . *ib.*
Preuves à l'appui de la formule actuelle de l'éther 88
NOMENCLATURE DES ÉTHERS 89

Alcools monatomiques primaires actuellement connus . . 90
ALCOOLS SATURÉS . . . . . *ib.*
Alcools normaux . . . . . *ib.*
Alcools non normaux 91
ALCOOLS NON SATURÉS 92
Alcools de la série $C^nH^{2n}O$ . . . . . *ib.*
Alcools de la série $C^nH^{2n-2}O$ . . . . . *ib.*

Étude des alcools monatomiques primaires les plus importants . . . . . *ib.*
ALCOOL MÉTHYLIQUE . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés . . . . . *ib.*
Appendice à l'alcool méthylique 95
Chloroforme . . . . . *ib.*
Bromoforme 97
Iodoforme 98
ALCOOL ÉTHYLIQUE OU ORDINAIRE . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 100
Alcoométrie 102
Appendice à l'alcool éthylique 104
Oxyde d'éthyle . . . . . *ib.*
ALCOOL PROPYLIQUE PRIMAIRE 106
ALCOOL BUTYLIQUE PRIMAIRE NORMAL . . . . . *ib.*
ALCOOL BUTYLIQUE PRIMAIRE NON NORMAL 107
ALCOOL AMYLIQUE PRIMAIRE ET NORMAL . . . . . *ib.*
ALCOOL AMYLIQUE PRIMAIRE NON NORMAL . . . . . *ib.*
ALCOOL ALLYLIQUE 110

ALCOOLS MONATOMIQUES SECONDAIRES 111
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 113
Pseudo-alcools 115

Alcools monatomiques secondaires actuellement connus . 116
Alcool isopropylique 117

ALCOOLS MONATOMIQUES TERTIAIRES 118
Triméthyl-carbinol 119
Diméthyl-éthyl-carbinol 120
Méthyl-diéthyl-carbinol . . . . . *ib.*
Propyl-diméthyl-carbinol . . . . . *ib.*
Diméthyl-isobutyl-carbinol . . . . . *ib.*
Propyl-diéthyl-carbinol . . . . . *ib.*

Préparation 210
Propriétés. 212
DIAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES. 213
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 214
Nomenclature 215
POLYAMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS DIATOMIQUES. . . . . ib.
Ammoniaques composées dérivées des alcools triatomiques. 216
Ammoniaques composées dérivées des alcools d'une atomicité supérieure à trois. 218
Phosphines, Arsines, Stibines. . . . . ib.
Préparation des phosphines primaires et secondaires. . . . . ib.
Préparation des phosphines et des arsines tertiaires. 219
Préparation des stibines tertiaires. 220
Nomenclature. . . . . ib.
Propriétés des phosphines. . . . . ib.
Propriétés des arsines. 222
Propriétés des stibines. . . . . ib.
ACTION DES ÉTHERS BROMHYDRIQUES DES GLYCOLS SUR LES DIVERSES AMMONIAQUES A RADICAUX MONATOMIQUES. . . 225
COMPOSÉS DE L'ARSENIC ET DES RADICAUX ALCOOLIQUES, NE CORRESPONDANT PLUS AUX TYPES DE L'AMMONIAQUE OU DE L'AMMONIUM. 225
Cacodyle. 226
Protoxyde de cacodyle. . . . . ib.
Bioxyde de cacodyle. . . . . ib.
Acide cacodylique. 227
Protosulfure de cacodyle. . . . . ib.
Bisulfure de cacodyle. . . . . ib.
Sulfocacodylates. . . . . ib.
Chlorures, bromures, iodures de cacodyle. . . . . ib.
Arsen-monométhyle 228
Arsen-diméthyle. . . . . ib.
COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES. 229
Éthylures de bismuth. . . . . ib.
Éthylure, méthylure et amylure de zinc. 230
Éthylures de potassium et de sodium. 232
Éthylure et méthylure de magnésium. 233
Éthylure et méthylure d'aluminium. . . . . ib.
Stannures d'éthyle et de méthyle. 234
TÉTRASTANNÉTHYLE. 235
TRISTANNÉTHYLE. . . . . ib.
DISTANNÉTHYLE. . . . . ib.
Plomb-éthyle et plomb-méthyle. 237
Éthylure et méthylure de mercure. 238
Boréthyle et bore-méthyle. 240

Galactose 170
Mannitose . . . . . *ib.*
Alcools polyglucosiques . . . . . *ib.*
Étude des principaux alcools polyglucosiques 172
Sucre de canne ou saccharose . . . . . *ib.*
Lévulosane 173
Caramélan . . . . . *ib.*
Acide caramélique . . . . . *ib.*
Sucre interverti 174
Mélitose 175
Eucalyne 176
Tréhalose 177
Mycose 178
Mélézitose . . . . . *ib.*
Lactose 179
Synanthrose 181
Anhydrides des alcools polyglucosiques 182
Étude des principaux anhydrides polyglucosiques 185
Matière amylacée . . . . . *ib.*
Fécule de pomme de terre . . . . . *ib.*
Amidon de blé . . . . . *ib.*
Inuline 187
Glycogène . . . . . *ib.*
Dextrine 188
Cellulose . . . . . *ib.*
Appendice aux alcools hexatomiques 190
Saccharimétrie . . . . . *ib.*
Procédés chimiques 191
Fermentation . . . . . *ib.*
Procédé de M. Barreswil . . . . . *ib.*
Saccharimétrie optique 192
MERCAPTANS ET LEURS ÉTHERS PROPREMENT DITS 196
Mercaptans monatomiques et leurs éthers 197
Mercaptans diatomiques et leurs éthers 199
Mercaptans triatomiques (glycérine sulfurée) 200
AMMONIAQUES COMPOSÉES . . . . . *ib.*
Amines dérivées des alcools monatomiques . . . . . *ib.*
Préparation des monamines primaires 201
Préparation des monamines secondaires 204
Préparation des monamines tertiaires . . . . . *ib.*
Préparation des hydrates d'ammoniums quaternaires . . . . . *ib.*
Séparation des monamines des divers degrés 205
Propriétés des monamines primaires, secondaires et tertiaires 206
Propriétés des hydrates d'ammoniums quaternaires 208
Nomenclature des ammoniaques composées dérivées des alcools monatomiques 209
Amines dérivées des alcools diatomiques 210
Monamines dérivées des alcools diatomiques . . . . . *ib.*

Acides diatomiques et bibasiques condensés. 314
Acides de ce groupe actuellement connus. . . . . ib.
Acides de la série $C^nH^{2n-2}O^4$. . . . . ib.
Acides de la série $C^nH^{2n-4}O^4$. 315
Étude des acides les plus importants de ce groupe. . . . . ib.
Acide oxalique. . . . . ib.
Préparation. 316
Propriétés. 317
ACIDES TRIATOMIQUES. 318
Acides triatomiques et monobasiques. 319
Acides triatomiques et bibasiques. 320
Acide maliqué. 322
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 324
Acides triatomiques et tribasiques. 326
ACIDES TÉTRATOMIQUES. 328
Acide tartrique. 329
Propriétés chimiques de l'acide tartrique. 333
Émétiques. 334
Acides citratartrique et itatartrique. 337
Acide citrique. 338
Propriétés. . . . . ib.
ACIDES PENTATOMIQUES. 340
ACIDES HEXATOMIQUES. . . . . ib.
AMIDES. 341
AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES MONATOMIQUES. . . . . ib.
Préparation des amides primaires. 342
Préparation des amides secondaires. 343
Propriétés des amides primaires. . . . . ib.
Propriétés des amides secondaires. 344
AMIDES DES ACIDES DIATOMIQUES. 345
Amides des acides diatomiques et monobasiques. . . . . ib.
Amines-amides. 346
Monamides neutres. 347
Monamines acides primaires. 349
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 350
Monamines acides secondaires et tertiaires. 352
Nomenclature et énumération des monamines des acides diatomiques et monobasiques. . . . . ib.
Amides des acides diatomiques et bibasiques. 354
Monamides. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.
Propriétés. 355
Nomenclature. . . . . ib.
Diamides. . . . . ib.
Préparation. . . . . ib.

Propriétés. 356
Imides. 357
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 358
Amides renfermant des radicaux alcooliques. . . . . *ib.*
AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A DEUX. . 360
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ATOMICITÉ ET LA BASICITÉ. 363
ALDÉHYDES. 368
Aldéhydes dérivées des alcools monatomiques. 371
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 372
Énumération des aldéhydes de ce groupe connues. 379
Aldéhydes dérivées des alcools diatomiques. 380
Aldéhydes du premier degré dérivées des glycols. 381
Aldéhydes du deuxième degré dérivées des glycols. 382
ACÉTONES. 383
Préparation. 384
Propriétés. 386
Énumération des acétones actuellement connues. 388
Appendice aux aldéhydes et acétones. 389
Acides aldéhydiques. . . . . *ib.*
Acides acétoniques. 391

SÉRIE AROMATIQUE

HYDROCARBURES AROMATIQUES. 395
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}. 401
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 404
Hydrocarbures de la série C^nH^{2n-6} connus. 409
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}. 410
Cinnamène. . . . . *ib.*
Allylbenzine. . . . . *ib.*
Phénylpropylène. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-10}. 412
Acéténylbenzine. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-12}. . . . . *ib.*
Naphtaline. 413
Méthylnaphtaline et éthylnaphtaline. 414
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-14}. . . . . *ib.*
Diphényle, dicrésyle, dixylyle. 415
Dibenzyle, phénylbenzyle, etc. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}. 416
Stilbène. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-18}. 417

Tolane. 417
Anthracène, phénanthrène. 418
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-20}. 419
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-22}. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-24}. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-30}. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-32}. . . . . *ib.*

RADICAUX HYDROCARBONÉS

PHÉNOLS. 420
PHÉNOLS MONATOMIQUES. 421
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 422
Phénols monatomiques connus. 425
PHÉNOLS DIATOMIQUES. 426
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 427
Phénols diatomiques connus. . . . . *ib.*
PHÉNOLS TRIATOMIQUES. 428
Appendice aux phénols polyatomiques. 429
Quinones. . . . . *ib.*
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 430
Quinones et oxyquinones connues. 432
ALCOOLS AROMATIQUES. 433
ALCOOLS MONATOMIQUES. 434
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 435
Alcools monatomiques connus. 436
ALCOOLS DIATOMIQUES. 437
Tollylène-glycol. . . . . *ib.*
Hydrobenzoïne. . . . . *ib.*
ALCOOLS TRIATOMIQUES. 438
Stycérine. . . . . *ib.*
Alphénols. . . . . *ib.*
Saligénine, alcool anisique. 439
AMINES AROMATIQUES. . . . . *ib.*
AMINES DÉRIVÉES DES ALCOOLS. . . . . *ib.*
Préparation. 440
Propriétés. . . . . *ib.*
AMINES DÉRIVÉES DES PHÉNOLS MONATOMIQUES. . . . . *ib.*
MONAMINES PRIMAIRES. . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*

Propriétés. 356
Imides. 357
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 358
Amides renfermant des radicaux alcooliques. . . . . *ib.*
AMIDES DÉRIVÉES DES ACIDES D'UNE ATOMICITÉ SUPÉRIEURE A DEUX. . 360
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'ATOMICITÉ ET LA BASICITÉ. 365
ALDÉHYDES. 368
Aldéhydes dérivées des alcools monatomiques. 371
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 372
Énumération des aldéhydes de ce groupe connues. 379
Aldéhydes dérivées des alcools diatomiques. 380
Aldéhydes du premier degré dérivées des glycols. 381
Aldéhydes du deuxième degré dérivées des glycols. 382
ACÉTONES. 383
Préparation. 384
Propriétés. 386
Énumération des acétones actuellement connues. 388
Appendice aux aldéhydes et acétones. 389
Acides aldéhydiques. . . . . *ib.*
Acides acétoniques. 391

SÉRIE AROMATIQUE

HYDROCARBURES AROMATIQUES. 395
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}. 401
Préparation. . . . . *ib.*
Propriétés. 404
Hydrocarbures de la série C^nH^{2n-6} connus. 409
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}. 410
Cinnamène. . . . . *ib.*
Allylbenzine. . . . . *ib.*
Phénylpropylène. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-10}. 412
Acéténylbenzine. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-12}. . . . . *ib.*
Naphtaline. 413
Méthylnaphtaline et éthylnaphtaline. 414
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-14}. . . . . *ib.*
Diphényle, dicrésyle, dixylyle. 415
Dibenzyle, phénylbenzyle, etc. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}. 416
Stilbène. . . . . *ib.*
Hydrocarbures qui répondent à la formule C^nH^{2n-18}. 417

Acide vératrique 484
Acides triatomiques et bibasiques . . . . . *ib.*
Acides triatomiques et tribasiques . . . . . *ib.*
Acides trimésique, trimellique et hémimellique . . . . . *ib.*
ACIDES TÉTRATOMIQUES 485
Acides tétratomiques et monobasiques . . . . . *ib.*
Acide gallique . . . . . *ib.*
Tannin ou acide digallique 488
Acides tétratomiques et tétrabasiques 489
Acides pyromellique, prehnitique et mellophanique . . . . . *ib.*
ACIDES PENTATOMIQUES 490
ACIDES HEXATOMIQUES . . . . . *ib.*
Acide mellique . . . . . *ib.*
AMIDES AROMATIQUES 491
ALDÉHYDES AROMATIQUES 492
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 495
Aldéhydes aromatiques connues 495
ACÉTONES AROMATIQUES 496

PRODUITS D'ADDITION DE LA SÉRIE AROMATIQUE

Essence de térébenthine et essences isomériques et polymériques . . . 497
ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE (TÉRÉBENTHÈNE) . . . . . *ib.*
Propriétés 498
Isotérébenthène ou austrapyrolène . . . . . *ib.*
Métatérébenthène ou dipyrolène . . . . . *ib.*
Térébène . . . . . *ib.*
Colophène ou ditérébène . . . . . *ib.*
Camphène 499
Monochlorhydrate de térébenthène (camphre artificiel) . . . . . *ib.*
Bichlorhydrate de térébenthène (camphre de citron) . . . . . *ib.*
Chlorhydrate intermédiaire de térébenthène ou chlorhydrate de dipyrolène . . . . . *ib.*
Bromhydrates et iodhydrates de térébenthène . . . . . *ib.*
Terpine 500
Monohydrate de térébenthène . . . . . *ib.*
Terpinole . . . . . *ib.*
Terpine monoacétique 501
Camphres . . . . . *ib.*
CAMPHRE ORDINAIRE . . . . . *ib.*
BORNÉOL 503
Géraniol 504
Menthol . . . . . *ib.*
Eucalyptol . . . . . *ib.*

Propriétés 442
Corps diazoïques (de Griess) 443
MONAMINES SECONDAIRES 446
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 447
MONAMINES TERTIAIRES . . . . . *ib.*
AMINES DÉRIVÉES DES PHÉNOLS POLYATOMIQUES . . . . . *ib.*
MONAMINES 449
DIAMINES DÉRIVÉES DES PHÉNOLS DIATOMIQUES . . . . . *ib.*
DIAMINES DÉRIVÉES DES PHÉNOLS TRIATOMIQUES 450
TRIAMINES ET TÉTRAMINES 451

RADICAUX OXYGÉNÉS AROMATIQUES

ACIDES AROMATIQUES 452
ACIDES MONATOMIQUES . . . . . *ib.*
Acides appartenant à la série $C^nH^{2n-8}O^2$ 454
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 457
Acides appartenant à la série $C^nH^{2n-10}O^2$ 459
Acides cinnamique et atropique . . . . . *ib.*
Acides monatomiques aromatiques connus 462
ACIDE BENZOÏQUE 463
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 465
ACIDES DIATOMIQUES 467
Acides diatomiques et monobasiques 468
ACIDES-ALCOOLS . . . . . *ib.*
Acide tollylénique, acide tropique 469
Acide formobenzoylique, acide phényllactique 470
ACIDES-PHÉNOLS 471
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 473
Acides diatomiques et monobasiques connus 476
Acides diatomiques et bibasiques 477
Préparation 478
Propriétés 479
Acides diatomiques et bibasiques connus 480
ACIDES TRIATOMIQUES 481
Acides triatomiques et monobasiques . . . . . *ib.*
Acide protocaléchique 482
Acide oxysalicylique . . . . . *ib.*
Acide bioxybenzoïque . . . . . *ib.*
Acide bioxybenzoïque de M. Barth 483
Acide bioxybenzoïque de M. Remsen . . . . . *ib.*
Acide orsellique . . . . . *ib.*
Acides caféique et hydrocaféique 484

Acide vératrique 484
Acides triatomiques et bibasiques . . . . . *ib.*
Acides triatomiques et tribasiques . . . . . *ib.*
Acides trimésique, trimellique et hémimellique . . . . . *ib.*
ACIDES TÉTRATOMIQUES 485
Acides tétratomiques et monobasiques . . . . . *ib.*
Acide gallique . . . . . *ib.*
Tannin ou acide digallique 488
Acides tétratomiques et tétrabasiques 489
Acides pyromellique, prehnitique et mellophanique . . . . . *ib.*
ACIDES PENTATOMIQUES 490
ACIDES HEXATOMIQUES . . . . . *ib.*
Acide mellique . . . . . *ib.*
AMIDES AROMATIQUES 491
ALDÉHYDES AROMATIQUES 492
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 495
Aldéhydes aromatiques connues 495
ACÉTONES AROMATIQUES 496

PRODUITS D'ADDITION DE LA SÉRIE AROMATIQUE

Essence de térébenthine et essences isomériques et polymériques . . . 497
ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE (TÉRÉBENTHÈNE) . . . . . *ib.*
Propriétés 498
Isotérébenthène ou austrapyrolène . . . . . *ib.*
Métatérébenthène ou dipyrolène . . . . . *ib.*
Térébène . . . . . *ib.*
Colophène ou ditérébène . . . . . *ib.*
Camphène 499
Monochlorhydrate de térébenthène (camphre artificiel) . . . . . *ib.*
Bichlorhydrate de térébenthène (camphre de citron) . . . . . *ib.*
Chlorhydrate intermédiaire de térébenthène ou chlorhydrate de dipyrolène . . . . . *ib.*
Bromhydrates et iodhydrates de térébenthène . . . . . *ib.*
Terpine 500
Monohydrate de térébenthène . . . . . *ib.*
Terpinole . . . . . *ib.*
Terpine monoacétique 501
Camphres . . . . . *ib.*
CAMPHRE ORDINAIRE . . . . . *ib.*
BORNÉOL 503
Géraniol 504
Menthol . . . . . *ib.*
Eucalyptol . . . . . *ib.*

Camphre de patchouli 504
COMPOSÉS CYANOGÉNÉS . . . . . *ib.*
Cyanogène libre 508
Acide cyanhydrique 509
Cyanures métalliques 511
Ferrocyanures 512
Ferricyanures 513
Éthers cyanhydriques 515
Nitriles . . . . . *ib.*
Carbylamines 518
Chlorures de cyanogène 519
Bromure et iodure de cyanogène 521
Acide cyanique . . . . . *ib.*
Cyanétholine 523
Acide cyanurique 524
Acide dicyanique 525
Acide sulfocyanique . . . . . *ib.*
Acide séléniocyanique 528
Amides cyaniques . . . . . *ib.*
Cyanamide . . . . . *ib.*
Dicyanamide 529
Tricyanamide 530
Constitution des composés cyanogénés . . . . . *ib.*
AMIDES CARBONIQUES 531
URÉES 533
URÉE SIMPLE . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 535
Dosage de l'urée dans l'urine 537
URÉES COMPOSÉES 541
Urées qui appartiennent au type Az^2H^6 . . . . . *ib.*
Urées qui renferment des radicaux d'alcools . . . . . *ib.*
Urées monalcooliques . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 542
Urées dialcooliques . . . . . *ib.*
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés 543
Urées trialcooliques 544
Urées tétralcooliques . . . . . *ib.*
Urées à radicaux d'acides 545
Préparation . . . . . *ib.*
Propriétés . . . . . *ib.*
Urées sulfurées et phosphorées . . . . . *ib.*
Sulfo-urée . . . . . *ib.*
Urées qui appartiennent à un type plus condensé 547
Uréides 549

Chlorures de phosphore 615
Bromures et iodures de phosphore. 616
Agents de réduction. . . . . *ib.*
Bisulfites alcalins. 617
Ammoniaque. 618
Acide azoteux. . . . . *ib.*
Sulfure de phosphore 619
Agents de déshydratation . . . . . *ib.*
Eau. . . . . *ib.*
Potasse et soude. 620
Oxyde d'argent. 622
Acétate de potassium ou d'argent . . . . . *ib.*

RELATION ENTRE LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

ET LA COMPOSITION DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Forme cristalline 622
Point de fusion. 624
Point d'ébullition. 625
Chaleurs spécifiques 628
Chaleurs de combustion.. . . . . *ib.*
Volume atomique. 638
Indices de réfraction.. 641
Modifications que subit l'équivalent de réfraction dans les séries homologues 646
Indices de réfraction des éléments.. 649
Calcul des indices de réfraction des corps répondant à la formule $C^nH^mO^r$ d'après les indices de leurs éléments constituants. 650
Analyse optique. 655
Analyse optique des combinaisons. 656

Dialuramide (uramile). 582
Purpurate d'ammonium (murexide). 583
Oxalane (oxaluramide). . . . . *ib.*
Acide thionurique. . . . . *ib.*
Acide pseudo-urique. 585
Acide iso-urique. . . . . *ib.*
CONSTITUTION DES COMPOSÉS URIQUES . . . . . *ib.*
Acide urique. 590
Acide uroxanique. 591
DOSAGE DE L'ACIDE URIQUE DANS L'URINE. . . . . *ib.*
SYNTHÈSES DES DÉRIVÉS URIQUES. 592
Synthèse de l'oxalurate d'éthyle. . . . . *ib.*
Synthèse de l'acide parabanique. . . . . *ib.*
Synthèse de l'acide mycomélique. . . . . *ib.*

GUANINE, SARCINE, XANTHINE, etc. 593
Guanine, sarcine, xanthine. . . . . *ib.*
SARCINE 594
XANTHINE. 595
GUANINE . . . . . *ib.*
Guanidine, carnine. 596
Créatine, créatinine. 597
Sarcosine, méthyluramine, acide méthylparabanique. . . . . *ib.*
SYNTHÈSE DE LA CRÉATINE 598
GLYCOCYAMINE . . . . . *ib.*
Glycocyamidine . . . . . *ib.*
Méthylhydantoïne. 599
Théobromine et caféine (théine). . . . . *ib.*
SUBSTANCES ALBUMINOÏDES 600
Albumine. 601
Fibrine. . . . . *ib.*
Caséine . . . . . *ib.*
Légumine. . . . . *ib.*
SUBSTANCES GÉLATINEUSES 602
GÉLATINE. 603
CHONDRINE. 604

ACTION DES RÉACTIFS

SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES

AGENTS D'OXYDATION 605
CHLORE ET BROME. 603
IODE. 607
ACIDES HYPOCHLOREUX ET HYPOBROMEUX . . . . . *ib.*
ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYDRIQUE . . . . . *ib.*
ACIDE IODHYDRIQUE. 608
ACIDE SULFURIQUE. 610
ACIDE AZOTIQUE 614

M. Barth et de M. Remsen, II, 482 et 483.
Acide borique, I, 175.
— bromhydrique, I, 116.
— bromique, I, 143.
— butyrique normal, II, 277.
— cacodylique, II, 227.
— caféique, II, 484.
— camphorique, II, 503.
— carbamique, II, 532.
— caramélique, II, 173.
— carballylique, II, 326.
— chélidonique, II, 328.
— chlorhydrique, I, 113.
— chlorique, I, 139.
— chromique (dérivés chlorés de l'), I, 397; — (dérivés condensés de l'), I. 397.
— citratartrique, II, 337.
— citrique, II, 338.
— cyanhydrique, II, 509.
— cyanique, II, 521.
— cyanurique, II, 524.
— dialurique, II, 575.
— dibarbiturique, II, 577.
— dichromique, I, 398.
— dicyanique, II, 525.
— digallique, II, 488.
— dilactique, II, 305.
— diliturique, II, 576.
— diméthyl phosphinique, II, 221.
— disulfurique, I, 161.
— dithionique, I, 163.
— érythrique, II, 329.
— éthylénolactique, II, 301.
— éthylidénolactique, II, 301.
— fluorhydrique, I, 118.
— formique, II, 267.
— formobenzoylique, II, 469.
— fumarique, II, 324.
— gallique, II, 485.
— gallotannique, II, 488.
— glycérique, II, 319.
— glyoxylique, II, 390.
— hémimellique, II, 484.
— hémipinique, II, 560.
— hydantoïque, II, 579,
— hydrocaféique, II, 484.
— hydrosulfureux, I, 155
— hydurilique, II, 576.
— hypobromeux, I, 143.
— hypochloreux, I, 136.
— hypophosphoreux. I, 226.
— iodhydrique, I, 117.
— iodique, I, 144.
— isobutyrique, II, 281.
Acide iso-urique, II, 585.
— itaconique, II, 328.
— itatartrique, II, 337.
— lactique, II, 301.
— lécanorique, II, 483.
— leucoturique (oxalantine), II, 578.
— maléique, II, 324.
— malique, II, 322; actif, 323; inactif, 324.
— mélanurique, II, 529.
— mellique, II, 490.
— mellophanique, II, 489.
— méta-antimonique, I, 242.
— méta-arsénique, I, 236.
— méta-bismuthique, I, 246.
— méta-phosphorique, I, 229.
— métastannique, I, 199.
— méthylparabanique, II, 597.
— méthyl-phosphininique, II, 221.
— monobromo-barbiturique, II, 576.
— mycomélique, II. 582.
— opianique, II, 560.
— orsellique, II, 483.
— oxalique, II, 315.
— oxalurique, II, 578 et 592.
— oxysalicylique, II, 482.
— parabanique, II, 577 et 592.
— paratartrique, II, 329.
— pentathionique, I, 164.
— perbromique, I, 144.
— perchlorique, I, 141.
— perchromique, I, 398.
— periodique, I, 146.
— phényl-lactique, II, 470.
— phosphoreux, I, 227.
— phosphorique, I, 227.
— pipérique, II, 571.
— pipéronylique, II, 571.
— prehnitique, II, 489.
— protocatéchique, II, 482.
— pseudo-urique, II, 585.
— pyro-arsénique, I, 236.
— pyro-bismuthique, I, 246.
— pyro-mellique, II, 489.
— pyro-phosphorique, I, 228.
— racémique, II, 329.
— sarcolactique, II, 301.
— sélénhydrique, I, 167.
— sélénieux, I, 167.
— sélénio-cyanique, II, 528.
— sélénique, I, 167.
— silicique, I, 183.
— stannique, I, 198.
— sulfhydrique, I, 151.
— sulfo-cyanique, II, 525.

TABLE ALPHABÉTIQUE

Acétate neutre de plomb, I, 412.
— basique de plomb, I, 413.
Acéténylbenzine, II, 412.
Acétones, II. 388; énumération des acétones connues, II, 388. Acétones aromatiques, II, 496.
Acides, I, 62; — atomicité des acides I, 72; — basicité des acides, I, 72.
Acides de la série grasse, II, 244; — monatomiques, II, 245; — normaux, non normaux, II, 245; — acides appartenant à la série $C^nH^{2n}O^2$, II, 247; — appartenant à la série $C^nH^{2n-2}O^2$, II, 258; — monatomiques actuellement connus, II, 254.
Acides diatomiques, II, 284; — diatomiques et monobasiques, II, 286; — condensés dérivés des acides diatomiques et monobasiques, II, 297; — diatomiques et monobasiques actuellement connus, II, 299; — diatomiques et bibasiques, II, 306; — de la série $C^nH^{2n-2}O^4$ II, 308 et 314; — de la série $C^nH^{2n-4}O^4$, II, 312 et 315; — diatomiques et bibasiques condensés, II, 314; — diatomiques et bibasiques actuellement connus, II, 314.
Acides triatomiques, II, 318; — triatomiques et monobasiques, II, 319; — triatomiques et bibasiques, II, 320; — triatomiques et tribasiques, II, 326;
Acides tétratomiques, II, 328;
Acides pentatomiques, II, 340;
Acides hexatomiques, II, 340.
Acides aromatiques, II, 452; — acides monatomiques, II, 452; — de la série $C^nH^{2n-8}O^2$, II, 454; — de la série $C^nH^{2n-10}O^2$, II, 459; — monatomiques aromatiques connus, II, 462.
Acides diatomiques, II, 467; — diatomiques et monobasiques, II, 468; acides-alcools, II, 468; — acides-phénols, II, 471; — acides de ce groupe connus, II, 476; — diatomiques et bibasiques, II, 477; — de ce groupe connus, II, 480.
Acides triatomiques, II, 481; — triatomiques et monobasiques, II, 481; — triatomiques et bibasiques, II, 484; — triatomiques et tribasiques, II, 484.
Acides tétratomiques, II, 485; — tétratomiques et monobasiques, II, 485; — tétratomiques et tétrabasiques, II, 489.
Acides pentatomiques, II, 490.
Acides hexatomiques, II, 490.
Acides acétoniques, II, 391.
— aldéhydiques, II, 389.
— amidés, II, 492.
— amidiques, II, 352.
— sulfoconjugués, II, 409 et 612.
— uramiques, II, 585.
Acide acétique, II, 270.
— aconitique, II, 327.
— allanturique, II, 578.
— alliturique, II, 579.
— alloxanique, II, 575.
— antimonique, I, 241.
— arsénique, I, 236.
— arséno monométhylique, II, 227
— atropique, II, 459 et 574.
— azotique, I, 214.
— barbiturique, II, 576.
— benzoïque, II, 465.
— bibromo-barbiturique, II, 576.
— bioxybenzoïque de M. Asher, de

M. Barth et de M. Remsen, II, 482 et 483.
Acide borique, I, 175.
— bromhydrique, I, 146.
— bromique, I, 145.
— butyrique normal, II, 277.
— cacodylique, II, 227.
— caféique, II, 484.
— camphorique, II, 503.
— carbamique, II, 552.
— carmélique, II, 175.
— carballylique, II, 326.
— chélidonique, II, 328.
— chlorhydrique, I, 115.
— chlorique, I, 139.
— chromique (dérivés chlorés de l'), I, 397; — (dérivés condensés de l'), I, 397.
— citratartrique, II, 337.
— citrique, II, 338.
— cyanhydrique, II, 509.
— cyanique, II, 521.
— cyanurique, II, 524.
— dialurique, II, 575.
— dibarbiturique, II, 577.
— dichromique, I, 398.
— dicyanique, II, 525.
— digallique, II, 488.
— dilactique, II, 305.
— diliturique, II, 576.
— diméthyl phosphinique, II, 221.
— disulfurique, I, 161.
— dithionique, I, 163.
— érythrique, II, 329.
— éthylénolactique, II, 301.
— éthylidénolactique, II, 301.
— fluorhydrique, I, 118.
— formique, II, 267.
— formobenzoylique, II, 469.
— fumarique, II, 324.
— gallique, II, 485.
— gallotannique, II, 488.
— glycérique, II, 319.
— glyoxylique, II, 390.
— hémimellique, II, 484.
— hémipinique, II, 560.
— hydantoïque, II, 579,
— hydrocaféique, II, 484.
— hydrosulfureux, I, 155
— hydurilique, II, 576.
— hypobromeux, I, 143.
— hypochloreux, I, 136.
— hypophosphoreux. I, 226.
— iodhydrique, I, 117.
— iodique, I, 144.
— isobutyrique, II, 281.
Acide iso-urique, II, 585.
— itaconique, II, 328.
— itatartrique, II, 337.
— lactique, II, 301.
— lécanorique, II, 483.
— leucoturique (oxalantine), II, 578.
— maléique, II, 321.
— malique, II, 322; actif, 323; inactif, 324.
— mélanurique, II, 529.
— mellique, II, 490.
— mellophanique, II, 489.
— méta-antimonique, I, 242.
— meta-arsénique, I, 236.
— méta-bismuthique, I, 246.
— méta-phosphorique, I, 229.
— métastannique, I, 199.
— méthylparabanique, II, 597.
— méthyl-phosphininique, II, 221.
— monobromo-barbiturique, II, 576.
— mycomélique, II. 582.
— opianique, II, 560.
— orsellique, II, 483.
— oxalique. II, 315.
— oxalurique, II, 578 et 592.
— oxysalicylique, II, 482.
— parabanique, II, 577 et 592.
— paratartrique. II, 329.
— pentathionique, I, 164.
— perbromique, I, 144.
— perchlorique, I, 141.
— perchromique, I, 398.
— periodique, I, 146.
— phényl-lactique, II, 470.
— phosphoreux, I, 227.
— phosphorique, I, 227.
— pipérique, II, 571.
— pipéronylique, II, 571.
— prehnitique, II, 489.
— protocatéchique, II, 482.
— pseudo-urique, II, 585.
— pyro-arsénique, I, 236.
— pyro-bismuthique, I, 246.
— pyro-mellique, II, 489.
— pyro-phosphorique, I, 228.
— racémique, II, 329.
— sarcolactique, II, 301.
— sélénhydrique, I, 167.
— sélénieux, I, 167.
— sélénio-cyanique, II, 528.
— sélénique, I, 167.
— silicique, I, 183.
— stannique, I, 198.
— sulfhydrique, I, 151.
— sulfo-cyanique, II, 525.

Acide sulfo-mellonique, II, 529.
— sulfurique, I, 158.
— sulfurique de Nordhausen, I, 161.
— tartrique, II, 329; droit, gauche, inactif; — paratartrique, II, 329.
— tartronique, II, 320.
— tellurhydrique, I, 168.
— tellureux, I, 168.
— tellurique, I, 168.
— tétrathionique, I, 164.
— thionurique, II, 583.
— trichromique, I, 398.
— tricyanhydrique, II, 510.
— trimellique, II, 484.
— trimésique, II, 484.
— trithionique, I, 164.
— tropique, II, 469 et 574.
— urique, II, 575 et 590 — son dosage dans l'urine, II, 591.
— uroxanique, II.
— valérique, II, 282.
— valérique normal, II, 282.
— vératrique, II, 484.
— violurique, II, 576.
Acier, I, 376.
Aconitine, II, 572.
Affinité, I, 7.
Air atmosphérique, I, 255; — analyse de l'air, par Lavoisier, I, 255; — analyse de l'air par le phosphore, I, 256; par le cuivre et les acides, I, 257; par l'acide pyro-gallique et la potasse, I, 257; par l'eudiomètre, I, 257; — analyse de l'air par MM. Dumas et Boussingault, I, 257; — l'air est un mélange et non une combinaison I, 260.
Albumine, II, 601.
Albuminoïdes substances, II, 600.
Alcaloïdes naturels, II, 550; — fixes, II, 553; — volatils, II, 550.
Alcools, II, 74; — monatomiques, II, 75; — normaux et non normaux, II, 76; — monatomiques primaires, II, 76; — monatomiques primaires connus, II, 90; — monatomiques secondaires, II, 76, et 111; — monatomiques secondaires connus, II, 116, — monatomiques tertiaires, II, 76, et 118; — monatomiques tertiaires connus, II, 119; — diatomiques ou glycols, II, 121; — triatomiques ou glycérines, II, 136; — tétratomiques, II, 150; — pentatomiques, II, 150; — hexatomiques, II, 151; — polyglucosiques, II, 170; leurs anhydridides, II, 182.
Alcools aromatiques, II, 433; — monatomiques, II, 434; — monatomiques connus, II, 436; — diatomiques, II, 437; — triatomiques, II, 458.
Alcool allylique, II. 110.
— amylique primaire et normal, II, 107.
— amylique primaire et non normal, II, 107.
— butylique primaire et normal, II, 106.
— butylique primaire et non normal, II, 107.
— butylique tertiaire, II, 120.
— éthylique, II. 98.
— isopropylique, II, 117.
— méthylique, II, 92.
— propylique primaire, II, 106.
— siliconylique, II, 242.
Alcoométrie, II, 102.
Aldéhydes, II, 368; — dérivées des alcools monatomiques, II, 371; — énumération des aldéhydes de ce groupe connues, II, 379; — dérivées des alcools diatomiques, II, 380; — du premier degré dérivées des glycols, II, 381; — du deuxième degré dérivées des glycols, II, 382.
Aldéhydes des alcools hexatomiques, II, 156.
Aldéhydes aromatiques, II, 492; — aromatiques connues, II, 495.
Aldéhyde anisique, II, 495.
— formique, II, 95 et 135.
Aldol, II, 381.
Alizarine, II, 432.
Allantoïne, II, 581.
Alliages, I, 79 et 269.
Allotropie, I, 98.
Alloxanamide, II, 582.
Alloxane, II, 575.
Alloxantine, II, 575.
Allylbenzine, II, 411.
Alphénols, II, 438.
Alumine, I, 367.
Aluminium, I, 364; — caractères de sels de, I, 370.
Aluminium-éthyle, II, 253.
Aluminium-méthyle, II, 253.
Aluminium-propyle, II, 254.
Alun, I, 368.
— de chrome, I, 394.
Amalgames, I, 79.

Carbone, I, 185.
Carboxyle, II, 245.
Carbylamines, II, 518.
Carnine, II. 597.
Caséine, II, 601.
Catalyse, I, 6.
Cellulose, II, 188.
Césium, I, 294.
Chaleurs spécifiques, II, 628; — de combustion, II, 628.
Charbon de bois, I, 187; — de sucre, I, 189; — de cornue à gaz, I, 189.
Chaux, I, 312.
Chlorates, I, 435.
Chlorate de potassium, I, 278.
Chlore, I, 103.
Chlorites, I, 435.
Chloroforme, II, 95.
Chloroforme silicié, I, 179.
Chlorures, généralités sur les, I, 445; — caractères distinctifs des, I, 447.
Chlorure d'acétyle, II, 275.
— d'aluminium, I, 365.
— d'ammonium, I, 304.
— d'antimoine, I, 240.
— d'argent, I, 297.
— d'arsenic, I, 234.
— d'azote, I, 208.
— de bismuth, I, 246.
— de bore, I, 175.
— de brome, I, 106.
— de benzoyle, II, 467.
— de butyryle, II, 280.
— de cacodyle, II, 227.
— de cadmium, I, 339.
— de calcium, I, 310.
— cuivreux, I, 339.
— cuivrique, I, 334.
— de cyanogène, II, 519.
— d'éthyloxalyle, II, 318 et 592.
— d'iode, I, 107.
— de magnésium, I, 319.
— mercureux, I, 350.
— mercurique, I, 344.
— de phosphore, I, 224.
— de plomb, I, 407.
— de potassium, I, 271.
— de silicium, I, 178.
— de siliconoyle, II, 241.
— de sodium, I, 282.
— de valéryle, II, 284.
— de zinc, I, 325.
Chlorhydrine chromique, I, 397.
Chondrine, II, 604.
Chromates, I, 437.
Chromate de plomb, I, 412.
— neutre de potassium, I, 396.
Chrome, I, 388; — caractères des sels de, I, 398.
Cinabre, I, 348.
Cinchonine, II, 568.
Cinnamène, II, 411.
Citrène, bichlorhydrate de, II, 499.
Classification, I, 101; — des métalloïdes, I, 102; — des métaux, I, 102 et 262.
Cobalt, I, 399; — caractères des sels de, I, 401.
Cobaltine, I, 399.
Codeine, II, 558.
Cohésion, I, 7.
Composés non sériés, II, 549.
Coke, I, 187.
Combinaisons, I, 4; — actions qui en favorisent la production, I, 4.
Conicine, II, 551.
Corps, I, 1; — simples, I, 3; — composés, I, 3.
Cotarnine, II, 560.
Créatine, II, 597.
Créatinine, II, 597.
Cristallographie, I, 8.
Crocoïse, I, 412.
Cuivre, I, 330; — caractères des sels de cuivre, I, 341.
Cuivreux (composés), I, 339.
Cuivriques (composés), I, 334.
Cyanamide, II, 528.
Cyanétholine, II, 523.
Cyanogène libre, II, 508.
Cyanogénés composés, II, 504; — constitution des, II, 530.
Cyanures métalliques, II, 511.
Cymène, II, 502.

D

Définition de la chimie, I, 2.
Densités de vapeurs, II, 25; — procédé de Gay-Lussac, II, 26; — méthode de M. Hofmann, II, 28; — méthode de M. Dumas, II, 29; — méthode de M. Deville, II, 33.
Dextrine, II, 188.
Dialuramide (syn. Uramile), II, 582.
Diamant, I, 186.
Diamides des acides diatomiques et bibasiques, II, 355.
Diamines dérivées des alcools diatomiques, II, 213; — des phénols diatomiques, II, 449; — des phénols triatomiques, II, 450.

considérations sur l', II, 363.
Atomique (théorie), I, 18.
Atomiques (poids), I, 28.
Atomique (volume), II, 638.
Atropine, II, 573.
Austrapyrolène, II. 498.
Azotates, I, 430.
Azotate d'ammonium, I, 307.
— d'argent, I, 301.
— de cuivre, I, 338.
— mercureux, I, 353.
— mercurique, I, 350.
— de plomb, I, 411.
— de potassium, I, 276.
— de sodium, I, 290.
Azote, I, 204.
Azotites, I, 212 et 431.
Azoture de bore, I, 176.

B

Baryte, I, 316.
Baryum, I, 315; — caractères des sels de, I, 317.
Bases, définition des bases, I, 62; - atomicité des bases, I, 70.
Basicité, considérations générales sur la, II, 363; — des acides, I, 72.
Bicarbonate d'ammonium, I, 306.
— de potassium, I, 276.
— de sodium, I, 290.
Bichlorure de cuivre (chlorure cuivrique), I, 334.
— de mercure (chlorure mercurique), I, 344.
— de platine, I, 421; — combinaison avec l'oxyde de carbone et le trichlorure de phosphore, I, 421.
Biiodure de mercure (iodure mercurique), I, 346.
Bioxyde de cacodyle, II, 226.
— d'hydrogène, I, 134.
— de manganèse, I, 373.
— de plomb, I, 415.
— de platine, I, 422.
Bismuth, I, 245.
Bismuth-éthyle, II, 229.
Bisulfate de potassium, I, 280.
— de sodium, I, 288.
Bisulfure de cacodyle, II, 227.
— de fer, I, 387.
— d'hydrogène, I, 155.
Biuret, II, 533 et 582.
Biuréides, II, 585.
Borates, I, 436.
Borate de sodium, I, 291.
Borax, I, 291.
Bore, I, 171; — amorphe, cristallisé.
Boréthyle, II, 240.
Bore-méthyle, II, 240.
Bornéène, II, 503.
Bornéol, II, 503.
Bromacétyl-urée, II, 582.
Brome, I, 106.
Bromoforme, II, 97.
Bromures, généralités sur les, I, 448.
Bromure d'argent, I, 299.
— d'arsenic, I, 234.
— d'azote, I, 208.
— de bore, I, 173.
— de cacodyle, II, 227.
— de cadmium, I, 330.
— de cyanogène, II, 521.
— d'étain, I, 196.
— d'iode, I, 108.
— mercurique, I, 346.
— de phosphore, I, 224.
— de plomb, I, 407.
— de potassium, I, 272.
— de silicium, I, 180.
— de zinc, I, 326.
Brucine, II, 563.

C

Cacodyle, II, 226.
Cadmium, I, 329; — réaction des sels de, I, 330.
Caféine, II, 599.
Calcium, I, 308, — caractères des sels — de, I, 315.
Calcyle (oxyde, chlorure), I, 309.
Calomel, I, 350.
Camphène, II, 499.
Camphres, II, 501.
Camphre ordinaire ou des Laurinées, II, 501; — de patchouli, II, 504.
Caramélan, II, 173.
Cabérines, II, 137.
Carbimide, II, 524.
Carbodiamide, II, 533.
Carbonates, I, 436.
Carbonate d'ammonium, I, 306.
— de baryum (withérite), I, 317.
— de calcium, I, 310.
— de cuivre, I, 338.
— ferreux, I, 383.
— de magnésium, I, 321.
— de plomb, I, 413.
— neutre de potassium, I, 274.
— neutre de sodium, I, 288.
— de strontium (strontianite), I, 317.
— de zinc, I, 238.

Formules, I, 38; — poids moléculaires et composition déduits de la formule, I, 39 et 40; — établissement de la formule, I, 40.
Fuchsine, II, 443.
Fulmi-coton, II, 189.
Fusion (point de), II, 621.

G

Galactose, II, 170.
Galène, I, 404.
Gaz des marais, II, 50.
— oléfiant, II, 65.
Gélatine, II, 605.
Gélatineuses (substances), II, 602.
Géraniol, II, 504.
Glucosane, II, 167.
Glucose, II, 165.
Glucoses, II, 156 et 165.
Glucosides, II, 158.
Glutine, II, 601.
Glycérines, II, 136; — condensées, II, 146.
Glycérine ordinaire, II, 136 et 148; — sa synthèse, II, 137; — sulfurée, II, 200.
Glycide, II, 143; — monochlorhydrique, II, 143.
Glycocyamidine, II, 598.
Glycocyamine, II, 598.
Glycogène, II, 187.
Glycols, II, 121, — primaires; — primaires-secondaires ou hémi-isoglycols; — secondaires ou isoglycols; primaires-tertiaires ou hémi-pseudoglycols; — secondaires-tertiaires ou iso-pseudo-glycols; — tertiaires ou pseudo-glycols, II, 121 et 122; — condensés, II, 130; — connus, II, 133.
Glycoluryle, II, 581.
Glyoxal, II, 382.
Graphite, I, 186.
Guanidine, II, 596.
Guanine, II, 595.
Gypse, I, 314.

H

Hémi-isoglycols, II, 122.
Hémi-pseudoglycols, II, 122.
Hydantoïne, II, 578.
Hydrate d'aluminium, I, 367; — modification allotropique de cet hydrate, I, 368.
— de bismuth, I, 246.
Hydrates de cadmium, I, 330.
— de calcium, I, 312.
— chromique, I, 393.
— de cobalt,, I, 400.
— cuivrique, I, 336.
— diplombique, I, 415.
— ferreux, I, 380.
— ferrique, I, 385; — modification allotropique de cet hydrate, I, 385.
— de magnésium, I, 320.
— de nickel, I, 403.
— de plomb, I, 410.
— de potassium, I, 273.
— de sodium, I, 290.
— de thallium, I, 364.
— de zinc, I, 327.
Hydrates, I, 61 et 437.
— des acides gras monobasiques, II, 257.
Hydrobenzoïne, II, 437.
Hydrocarbures, II, 45; — qui répondent à la formule C^nH^{2n+2}, II, 45; — normaux, primaires, II, 45; — non normaux, secondaires et tertiaires, II, 45; — qui répondent à la formule C^nH^{2n}, II, 56; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-2}, II, 67; qui répondent a la formule C^nH^{2n-4}, II, 71; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}, II, 71. Nomenclature des hydrocarbures, II, 44.
Hydrocarbures aromatiques, II, 395; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}, II, 401; — de cette série connus, II, 4 9; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}, II, 410 — qui répondent à la formule C^nH^{2n-10}, II, 412; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-12}, II, 412; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-14}, II, 414; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}, II, 416; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-18}, II, 417; — qui répondent aux formules C^nH^{2n-20}; C^nH^{2n-22}; C^nH^{2n-24}; C^nH^{2n-30}; C^nH^{2n-32}, II, 419.
Hydrocinchonine, II, 570.
Hydrogène, I, 108.
Hydrogène antimonié, 239.
— arsénié, I, 232.
— phosphoré gazeux, I, 221.
— phosphoré liquide I, 223.
— phosphoré solide, I, 223.
— sélénié, I, 167.
— silicié, I, 182.
— sulfuré, I, 151.

Diazoïques, corps, II, 444.
Dichlorhydrine chromique, I, 397.
Dichromate de potassium, I, 398.
Dicyanamide, II, 529.
Dipyrolène, II, 498.
Dissociation, I, 23.
Distannéthyle, II, 255.
Dithionates, I, 434.
Dosage du carbone et de l'hydrogène, II, 10; — de l'azote, II, 16; — du chlore, du brome et de l'iode, II, 20; — du soufre, de l'arsenic et du phosphore, II, 22; — des métaux, II, 24.
Dulcitane, II, 165.
Dulcitanides, II, 153.
Dulcite, II, 151 et 164.

E

Eau, I, 128; — oxygénée, I, 134; — d'interposition, I, 94; — de cristallisation, I, 94; — de constitution, I, 96.
Ébullition, point d', II, 625.
Émétiques, II, 334.
Épichlorhydrine, II, 143.
Équations chimiques, I, 41.
Équivalents, I, 13; — détermination des, I, 14; — loi de Mitscherlich, I, 16.
Erythrite, I, 150.
Esprit de bois, II, 92.
Essence d'athamanta, II, 497.
— de bergamote, *ib.*
— de Bornéo, *ib.*
— de bouleau, *ib.*
— de camomille, *ib.*
— de caoutchouc, *ib.*
— de carvi, *ib.*
— de citron, *ib.*
— de copahu, *ib.*
— de coriandre, *ib.*
— de cubèbe, *ib.*
— d'élémi, *ib.*
— de gaultéria (hydrocarbonée), *ib.*
— de genièvre, *ib.*
— de girofle (hydrocarbonée), *ib.*
— de gomart, *ib.*
— de houblon, *ib.*
— d'impératoire, *ib.*
— de laurier, *ib.*
— d'orange, *ib.*
— de persil, *ib.*
— de poivre, *ib.*
— de sabine, *ib.*
— de térébenthine, *ib.*
— de thym (hydrocarbonée), *ib.*
— de Tolu, *ib.*
— de valériane (hydrocarbonée), *ib.*
Étain, I, 194.
Éthane, II, 54.
Éther éthylique, II, 104.
— de Kay, II, 97.
Éthers des alcools primaires, II, 81; — contenant des radicaux acides, II, 81; — simples, II, 81; — composés, II, 82; — ne renfermant pas de radicaux acides, II, 85; — proprement dits, II, 85; — mixtes, II, 87; — nomenclature des éthers, II, 89; — nomenclature des éthers des glycols et de la glycérine, II, 149; — des mercaptans monatomiques, II, 197; — des mercaptans diatomiques, II, 199.
Éthers cyanhydriques, II, 515.
Éthylène, II, 63.
Éthylidène, II, 65.
Éthylnaphtaline, II, 414.
Éthylure d'aluminium, II, 233.
— de bismuth, II, 229.
— d'étain, 234.
— de magnésium, II, 255.
— de mercure, II, 238.
— de plomb, II, 237.
— de potassium, II, 232.
— de sodium, II, 232
— de zinc, II, 230.
Eucalyne, II, 176.
Eucalyptène, II, 504.
Eucalyptol, II, 504.

F

Fécule de pomme de terre, II, 185.
Fer, I, 375; — caractères des sels de, I, 387.
Fer titané, I, 387.
Ferreux (composés), I, 379.
Ferriques (composés), I, 383.
Ferricyanures, II, 513.
Ferrocyanures, II, 512.
Fibrine, II, 601.
Fluor, I, 108.
Fluorures, généralités sur les, I, 449.
Fluorure d'aluminium, I, 366.
— de bore, I, 174.
— d'étain, I, 196.
— de silicium, I, 181.
Fonte, I, 376.
Forme cristalline, II, 622.

Fumades, I, [illegible] — pour mémoire : composition tenue de la fumée, I, [illegible] et [illegible] — [illegible] de la fumée, I, [illegible]
Fumiers, I, [illegible].
Fulmi-coton, I, [illegible]
Fusion point de, I, [illegible].

G

Galactose, I, [illegible].
Galène, I, [illegible].
Gaz les purs, I, [illegible]
— [illegible], I, [illegible]
Gélatine, I, [illegible].
Gélatinoïdes substances, I, [illegible]
Germes, II, [illegible].
Glucose, II, 167.
Glucose, II, [illegible].
Glucoses, II, [illegible] et [illegible].
Glucosides, II, [illegible].
Glutine, II, [illegible].
Glycérines, II, [illegible] ; — condensées, II, [illegible].
Glycérine ordinaire, II, [illegible] et [illegible] ; — sa synthèse, II, [illegible] ; — sulfurée, II, [illegible].
Glycide, II, [illegible] — monochlorhydrique, II, [illegible].
Glycocyamidine, II, [illegible].
Glycocyamine, II, [illegible].
Glycogène, II, 187.
Glycols, II, [illegible] — primaires — primaires-secondaires ou demi-isoglycols — secondaires ou isoglycols — primaires-tertiaires ou demi-pseudo-glycols — secondaires-tertiaires ou iso-pseudo-glycols — tertiaires ou pseudo-glycols, II, [illegible] et [illegible] — condensés, II, [illegible] ; — connus, II, [illegible].
Glycolaryle, II, [illegible]
Glyoxal, II, [illegible].
Graphite, I, 186.
Gummites, II, [illegible].
Gomme, II, [illegible].
Gypse, I, 314.

H

Hémi-isoglycols, II, [illegible].
Hémi-pseudoglycols, II, [illegible].
Hydantoïne, II, 578.
Hydrate d'aluminium, I, 367 ; — modification allotropique de cet hydrate, I, 368.
— de bismuth, I, 246.
Hydrates de calcium, I, [illegible]
— de cérium, I, [illegible]
— chromique, I, [illegible].
— de cobalt, I, [illegible].
— cuivreux, I, [illegible].
— [illegible], I, [illegible].
— ferreux, I, [illegible]
— ferrique, I, [illegible] ; — modification allotropique de cet hydrate, I, [illegible].
— de magnésium, I, [illegible]
— de nickel, I, [illegible].
— de plomb, I, [illegible]
— de potassium, I, [illegible]
— de sodium, I, [illegible]
— de thallium, I, [illegible].
— de zinc, I, [illegible].
Hydrates, I, [illegible] et [illegible].
— des acides gras monobasiques, II, [illegible].
Hydrobenzine, II, [illegible].
Hydrocarbures, II, [illegible] ; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-2}, II, [illegible] — normaux, primaires, II, [illegible] ; — non normaux, secondaires et tertiaires, II, [illegible] — qui répondent à la formule C^nH^{2n}, II, [illegible] ; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-4}, II, [illegible] ; qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}, II, [illegible] — qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}, II, [illegible] Nomenclature des hydrocarbures, II, [illegible].
Hydrocarbures aromatiques, II, [illegible] — qui répondent à la formule C^nH^{2n-6}, II, [illegible] — de cette série connus, II, [illegible] ; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-8}, II, [illegible] — qui répondent à la formule C^nH^{2n-10}, II, [illegible] ; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-12}, II, [illegible] ; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-14}, II, [illegible] ; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-16}, II, [illegible] ; — qui répondent à la formule C^nH^{2n-18}, II, [illegible] ; — qui répondent aux formules C^nH^{2n-20} ; C^nH^{2n-22} ; C^nH^{2n-24} ; C^nH^{2n-26} ; C^nH^{2n-28}, II, [illegible]
Hydrocinchonine, II, 570.
Hydrogène, I, 108.
Hydrogène antimonié, [illegible].
— arsénié, I, [illegible].
— phosphoré gazeux, I, [illegible]
— phosphoré liquide, I, [illegible].
— phosphoré solide, I, [illegible]
— sélénié, I, 167
— silicié, I, 182.
— sulfuré, I, 151.

Hydrogène tellurié, I, 168.
Hydrosulfites, I, 435.
Hydrure d'amyle, II, 55.
— cuivreux, I, 330.
— d'éthyle, II, 54.
— de méthyle, II, 50.
Hypoazotide 212.
Hypochlorite de potassium, I, 279.
de sodium, I, 294.
Hypochlorites, I, 433.
Hypo-iodites, I, 144.
Hypophosphites, 432.
Hyposulfates, I, 434.
Hyposulfites, I, 165 et 434.
Hyposulfite de sodium, I, 293.
Hypothèse d'Ampère et Avogadro, I, 29; — de Delavaud, pour expliquer l'atomicité, I, 49; — de Prout, I, 450.
Hypoxanthine (sarcine), II, 594.

I

Imides, II, 357; — carboniques, II, 532.
Indices de réfraction, II, 641.
Indium, I, 363.
Inuline, II, 187.
Iode, I, 106.
Iodoforme, II, 98.
— silicié, I, 180.
Iodures généralités sur les, I, 448.
Iodure d'antimoine, I, 240.
— d'argent, I, 299.
— d'arsenic, I, 235.
— d'azote, I, 208.
— de cacodyle. II, 227.
— de cadmium, I, 330.
— de cyanogène, II, 521.
— d'étain, I, 196.
— mercurique, 346.
— mercureux I, 352.
— de phosphore, I, 224.
— de plomb, I, 408.
— de potassium, I, 271.
— de silicium, I, 180.
— de zinc, I, 326.
Iridium, I, 424.
Isodulcite, II, 151
Isoglycols, II, 122.
Isomérie, II, 99; — par compensation, II, 397; — de position, II, 397.
Iso-pseudoglycols, II, 122
Isotérébenthène, II, 498.

K

Kaolin, I, 370.
Kénomérie, I, 100 (en note).
Kermès, I, 245.

L

Lactose, II, 179.
Légumine, II, 601.
Lévulosane, II, 169 et 175.
Lévulose, II, 168.
Lithium, I, 294.
Lois de Berthollet, I, 75; — théorie de ces lois, I, 73.
— de Dulong et Petit, I, 32.
— de Gay-Lussac, I, 8.
— de Malaguti, I, 74.
— de Mitscherlich, I, 17.
— de Woestyn, I, 33.
— des proportions multiples, I, 8.

M

Magnésie. I, 320; — blanche, I, 322; — calcinée, I, 320.
Magnésium, I, 319; — réaction des sels de, I, 322.
Magnésium-éthyle, II, 233.
Magnésium-méthyle, II, 233.
Maltose, II, 169.
Manganate de potassium, I, 374.
Manganèse, I, 371; — réaction des sels de, I, 375.
Mannide, II, 165.
Mannitane, II, 163.
Mannitanides, II, 153 et 161.
Mannite, II, 151 et 159.
Mannitose, II, 170.
Matière, I, 1.
Méconine, II, 560.
Mélam, II, 528.
Mélamine, II, 528.
Mélanges, I, 4.
Mélézitose, II, 178.
Mélitose, II, 175.
Mellite, II, 490.
Menthène, II, 504.
Menthol, II, 504.
Mercaptans, II, 196; — monatomiques, II, 96 — diatomiques, II, 199; — triatomiques, II, 200.
Mercure, I, 342; — réactions des sels de, I, 354.
Mercureux (composés), I, 350.
Mercuriques (composés), I, 344,
Mercur-diéthyle (mercuréthyle), II, 238.
Mercur-diméthyle (mercur-méthyle II, 238.

Purpurate d'ammonium, II. 583.
Pyrite. I, 387.
Pyrite magnétique, I, 387,
Pyrogallol, II, 428

Q

Quantivalence, I, 45.
Quercite, II, 150.
Quinine, II, 563.
Quinones, II, 429; — quinones et oxyquinones connues, II, 432.

R

Radicaux, I, 42; — atomicité des radicaux, I, 42; — radicaux hydrocarbonés, II, 71; — d'atomicité impaire, II, 72; — d'atomicité paire, II, 73; — radicaux hydrocarbonés aromatiques, II, 420; — radicaux oxygénés, II, 243; — radicaux oxygénés aromatiques, II, 451.
Réactifs (action des) sur les composés organiques, II, 605.
Réfraction (indices de), II, 641.
Rhodium, I, 424.
Rubidium, I, 294.
Ruthénium, I, 424.
Rutylène, II, 498.

S

Saccharimétrie, II, 190; — procédés chimiques, II, 191; — optiques, II, 192.
Saccharose, II, 172.
Saligénine, II, 439.
Sarcine (hypoxanthine), II, 594.
Sarcosine, II, 352 et 597.
Sélénium, I, 165.
Sels I, 63; constitution des, I, 248— constitution des sels haloïdes, I, 65; — constitution des sels amphides, I, 66; — sels neutres, I, 71; — sels acides, I, 71; — sels basiques, I, 71; — sels doubles, I, 71; — anhydro-sels, I, 72; — action de l'électricité sur les sels, I, 75.
Sels aluminiques (caractères des), I, 370.
— ammoniacaux (caractères des), I, 307.
— d'argent (caractères des), I, 302.
— de baryum (caractères des), I, 317.
Sels de cadmium (caractères des), I, 330.
— de calcium (caractères des), I, 315.
— de chrome (caractères des), I. 398.
— de cobalt (réactions des), I, 401.
— cuivreux et cuivriques (réactions des), I, 341.
— ferriques, I, 385.
— de fer (caractères des), I, 387.
— de magnésium (réactions des), I, 322.
— de manganèse (caractères des), I, 375.
— mercureux et mercuriques (réactions des), I, 354.
— de nickel (réactions des), I, 403.
— d'or (caractères des), I, 362.
— de platine (réactions des), I, 422,
— de plomb (réactions des), I, 416.
— de potassium (caractères des), I, 281.
— de sodium (caractères des), I, 294.
— de strontium (réactions des), I, 317.
— d'uranium (caractères des), I, 252.
— de zinc (réactions des), I, 329.
Série thionique, I, 163.
Séries organiques, II, 33; — homologues, II, 35; — isologues, II, 36; — hétérologues, II, 41; — grasse, II, 43 et 45; — aromatique, II, 43 et 394; — produits d'addition de cette série, II, 496; — benzénique, II, 401.
Sesqui-carbonate d'ammonium, I, 306.
— de sodium, I, 290.
Sesqui-oxyde de chrome, I, 392.
— de cobalt, I, 400.
— de fer, I, 384.
— de manganèse, I, 373.
— de nickel, I, 402.
— d'or, I, 360.
— d'uranium, I, 247.
Sesqui-sulfure d'or, I, 362.
Silicates, I, 436.
Silicate d'aluminium, I, 370.
Silicium, I, 176; — amorphe, graphitoïde, adamantin, I, 177.
Silicium-éthyle, II, 241.
Silicium-hexéthyle, II, 242.
Silicium-méthyle, II, 242.
Smaltine I, 399.

Oxyde de carbone, I, 189.
— cuivreux, I, 340.
— cuivrique, I, 335.
— d'éthyle, II, 104.
— de fer magnétique, I, 386.
— de magnésium, I, 320.
— mercureux, I, 353.
— mercurique, I, 348.
— rouge de manganèse, I, 373.
— de plomb, salin, I, 416.
Oxygène, I, 120.
Oxyquinones, II, 432.
Oxysulfure de carbone, I, 193.
Ozone, I, 125.

P

Para-conicine, II, 551.
Para-série, II, 399 (en note).
Pentanes isomériques, II, 54; — primaires, II, 54; — secondaires, II, 54; — tertiaires, II, 56.
Perbromure de fer, I, 384.
— d'or, I, 360.
Perchlorates, I, 435.
Perchlorure de chrome, I, 391.
— d'étain, I, 196.
— de fer, I, 383.
— d'or, I, 359.
— de platine, I, 421.
Periodure de fer, I, 384.
Permanganate de potassium, I, 374.
Peroxyde de chlore, I, 138.
Phénanthrène, II, 418.
Phénols, II, 420; — monatomiques, II, 421; — monatomiques connus, II, 425; — diatomiques, II, 426; — diatomiques connus, II, 427; — triatomiques, II, 428.
Phloroglucine, II, 428.
Phosphates, I, 431.
Phosphates de calcium, I, 313.
Phosphines, II, 218 et 220; — primaires et secondaires, II, 218; — tertiaires, II, 219.
Phosphites, I, 432.
Phosphore, I, 217; — modification allotropique du phosphore, I, 220; — théorie des acides du phosphore, I, 231.
Phosphures d'hydrogène. I, 221.
— d'hydrogène liquide, I, 223.
— d'hydrogène solide, I, 223.
Pinite, II, 150.
Pipérine, II, 570.
Pipéronal, II, 571.
Platine, I, 417; — réaction des sels de platine, I, 422.
Plâtre, I, 315.
Plomb, I, 404; — caractères des sels de plomb, I, 416; — son action sur l'économie, I, 417.
Plomb-éthyle, II, 237.
Plomb-méthyle, II, 237.
Poids atomiques, I, 28.
— moléculaires, I, 19.
Point de fusion, II, 624.
— d'ébullition, II, 625.
Polyamines dérivées des alcools diatomiques, II, 215.
Polymérie, I, 100.
Polymorphisme, I, 97.
Potasse caustique, I, 273.
Potassium, I, 269; — caractères des sels de, I, 281.
Potassium-éthyle, II, 232.
Protobromure de fer, I, 380.
— de mercure, I, 352.
Protochlorure de chrome, I, 390.
— de cuivre, I, 339.
— d'étain, I, 195.
— de fer, I, 379.
— de mercure, I, 350.
— d'or, I, 360.
— de platine (bichlorure), I, 421.
Proto-iodure de fer, I, 380.
— de mercure, I, 352.
— d'or, I, 360.
Protosulfure de cacodyle, II, 227.
— de cuivre, I, 335.
— de fer, I, 381.
— de mercure, I, 347.
— d'or, I, 362.
Protoxyde d'antimoine, I, 240.
— d'argent, I, 300.
— de cacodyle, II, 226.
— de chrome, I, 392.
— de cuivre, I, 335.
— de cobalt, I, 400.
— d'étain, I, 197.
— de fer, I, 380.
— de manganèse, I, 372.
— de mercure, I, 348.
— d'or, I, 361.
— de platine, I, 412.
— de plomb, I, 409.
— de potassium, I, 272.
— d'uranium, I, 252.
— de thallium, I, 364.
— de zinc, I, 326.
Pseudo-alcools, II, 115.
Pseudo-glycols, II, 122.

Purpurate d'ammonium, II. 583.
Pyrite, I, 387.
Pyrite magnétique, I, 387,
Pyrogallol, II, 428.

Q

Quantivalence, I, 45.
Quercite, II, 150.
Quinine, II, 563.
Quinones, II, 429; — quinones et oxyquinones connues, II, 432.

R

Radicaux, I, 42; — atomicité des radicaux, I, 42; — radicaux hydrocarbonés, II, 71; — d'atomicité impaire, II, 72; — d'atomicité paire, II, 73; — radicaux hydrocarbonés aromatiques, II, 420; — radicaux oxygénés, II, 243; — radicaux oxygénés aromatiques, II, 451.
Réactifs (action des) sur les composés organiques, II, 605.
Réfraction (indices de), II, 641.
Rhodium, I, 424.
Rubidium, I, 294.
Ruthénium, I, 424.
Rutylène, II, 498.

S

Saccharimétrie, II, 190; — procédés chimiques, II, 191; — optiques, II, 192.
Saccharose, II, 172.
Saligénine, II, 439.
Sarcine (hypoxanthine), II, 594.
Sarcosine, II, 352 et 597.
Sélénium, I, 165.
Sels I, 63; constitution des, I, 248 — constitution des sels haloïdes, I, 65; — constitution des sels amphides, I, 66; — sels neutres, I, 71; — sels acides, I, 71; — sels basiques, I, 71; — sels doubles, I, 71; — anhydro-sels, I, 72; — action de l'électricité sur les sels, I, 75.
Sels aluminiques (caractères des), I, 370.
— ammoniacaux (caractères des), I, 307.
— d'argent (caractères des), I, 302.
— de baryum (caractères des), I, 317.
Sels de cadmium (caractères des), I, 330.
— de calcium (caractères des), I, 315.
— de chrome (caractères des), I. 398.
— de cobalt (réactions des), I, 401.
— cuivreux et cuivriques (réactions des), I, 341.
— ferriques, I, 385.
— de fer (caractères des), I, 387.
— de magnésium (réactions des), I, 322.
— de manganèse (caractères des), I, 375.
— mercureux et mercuriques (réactions des), I, 354.
— de nickel (réactions des), I, 403.
— d'or (caractères des), I, 362.
— de platine (réactions des), I, 422,
— de plomb (réactions des), I, 416.
— de potassium (caractères des), I, 281.
— de sodium (caractères des), I, 294.
— de strontium (réactions des), I, 317.
— d'uranium (caractères des), I, 252.
— de zinc (réactions des), I, 321.
Série thionique, I, 163.
Séries organiques, II, 33; — homologues, II, 35; — isologues, II, 36; — hétérologues, II, 41; — grasse, II, 43 et 45; — aromatique, II, 43 et 391; — produits d'addition de cette série, II, 496; — benzénique, II, 401.
Sesqui-carbonate d'ammonium, I. 306.
— de sodium, I, 290.
Sesqui-oxyde de chrome, I, 392.
— de cobalt, I, 400.
— de fer, I, 384.
— de manganèse, I, 373.
— de nickel, I, 402.
— d'or, I, 360.
— d'uranium, I, 247.
Sesqui-sulfure d'or, I, 362.
Silicates, I, 436.
Silicate d'aluminium, I, 370.
Silicium, I, 176; — amorphe, graphitoïde, adamantin, I, 177.
Silicium-éthyle, II, 241.
Silicium-hexéthyle, II, 242.
Silicium-méthyle, II, 242.
Smaltine I, 399.

Sodium, I, 282; — caractères des sels de, I, 294.
Sodium-éthyle, II, 232.
Solubilité des solides, I, 85; — détermination de la solubilité, I, 89; — des gaz, I, 92.
Sorbite, II, 151.
Soude caustique, I, 290.
Soufre, I, 148; — états allotropiques du soufre, I, 149.
Sous-oxyde de cuivre, I, 340.
— de mercure, I, 353.
Sous-sulfure de cuivre, I, 340.
— de mercure, I, 352.
Stannures d'éthyle et de méthyle, II, 234.
Stibines, II, 220 et 222.
Stilbène, II, 416.
Strontiane, I, 316.
Strontium, I, 315; — caractères des sels de strontium, I, 317.
Strychnine, II, 561.
Stycérine, II, 438.
Styrolène (cinnamène), II, 410.
Sucre de canne, II, 172.
— de gélatine, II, 355.
— interverti, II, 175.
— de lait, II, 179.
— de rhamnégine, II, 151.
Sulfates, I, 433.
Sulfate double d'aluminium et de potassium, I, 368.
— d'ammonium, I, 306.
— de baryum (barytine), I, 317.
— de calcium, I, 314.
— chromique, I, 394.
— cuivrique, I, 336.
— ferreux, I, 382.
— de magnésium, I, 321.
— mercureux, I, 353.
— mercurique, I, 350.
— de plomb, I, 410.
— neutre de potassium, I, 281.
— double de potassium et d'aluminium, I, 368.
— neutre de sodium, I, 287.
— de strontium (célestine), I, 317.
— de zinc, I, 327.
Sulfhydrate d'ammonium, I, 303.
— de potassium, I, 281.
Sulfites, I, 434.
Sulfocacodylates, II, 227.
Sulfocarbimide, II, 527.
Sulfo-urée, II, 545.
Sulfures (généralités sur les), I, 437.
Sulfure d'antimoine, I, 243.
Sulfure d'argent, I, 300.
— d'arsenic, I, 257.
— de bismuth, I, 246.
— de bore, I, 175.
— de cadmium, I, 330,
— de carbone, I, 193..
— de chrome, I, 398.
— cuivreux, I, 340.
— cuivrique, I, 335.
— d'étain, I, 200.
— mercureux, I, 352.
— mercurique, I, 347.
— de phosphore, I, 232.
— de plomb, I, 408.
— de sélénium, I, 167.
— de silicium, I, 185
— de tellure, I, 168.
— de zinc, I, 328.
Synanthrose, II, 181.

T

Tannin, II, 488.
Tellure, I, 167.
Térébène, II, 498.
Térébenthène, II, 497.
Terpilène, (bichlorhydrate de), II, 499.
Terpine, II, 500.
— monoacétique, II, 501;
Terpinole, II, 500.
Tétrachlorure de manganèse, I, 371.
— de plomb, I, 407.
Tétrafluorure de manganèse, I, 372.
Tétramines, II, 200, et 451.
Tétrastannéthyle, II, 235.
Tétroxyde de potassium, I, 273.
Thallium, I, 363.
Théine, II, 599.
Théobromine, II, 599.
Thorium, I, 200.
Titane, I, 200.
Tolane, II, 417.
Tollylène-glycol, II, 437.
Tréhalose, II, 177.
Triamines, II, 200 et 451.
Tribromacétylurée, II, 581.
Trichromate potassique, I, 398.
Tricyanamide, II, 530.
Triméthylarsine, II, 228.
Triméthylcarbinol, II, 120.
Trioxyméthylène, II, 135.
Tristannéthyle, II, 235.
Tropine, II, 574.
Tungstène, I, 424.
Types moléculaires, I, 53; — historiques des, I, 53; — type hydro-